

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE ET FONCTIONNALISATION DU GRAPHÈNE :
INHIBITION CONTRE LA CORROSION

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR
MANSOURIA ZIDI

DÉCEMBRE 2014

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

« Je suis de ceux qui pensent que la science a une grande beauté. Un savant dans son laboratoire n'est pas seulement un technicien; c'est aussi un enfant placé en face de phénomènes naturels qui l'impressionnent comme un conte de fées. »

Marie Curie

REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord remercier mon directeur de recherche Mohamed Siaj de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Je remercie vivement mon co-directeur Mario Morin. Je tiens à remercier le professeur Daniel Bélanger qui m'a permis de travailler dans son laboratoire. Je remercie le professeur Benoît Marsan pour ses idées qui étaient vraiment pertinentes pour ce travail. Ma reconnaissance s'adresse aussi à Tarik Bordjiba qui m'a supervisé et dirigé dans une partie de mon travail. Mes remerciements s'adressent également à mes deux examinateurs Steen. B. Schougaard de l'Université du Québec à Montréal (UQAM) et Marc A. Gauthier de l'institut National de la Recherche scientifique (INRS) qui ont accepté de juger ce travail et leurs remarques pertinentes apportées dans ce travail.

Je souhaite remercier tous mes collègues du laboratoire, qui ont participé de près ou de loin à ce travail. Je pense tout particulièrement à Farzaneh, Filip, Jeanne, sans oublier de remercier mes amis Ahmed et Morad.

De manière générale, je tiens à remercier tout le personnel du laboratoire Bélanger et laboratoire Marsan (Sana et Hayet). Je remercie du fond du cœur toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser ce travail.

Enfin, je remercie ma famille et surtout ma chère mère adorée et mon beau père pour leur soutien moral et financier. Sans oublier de remercier ma sœur Fatima et mon frère Mohamed et en dernier lieu je remercie ma petite nièce Ines pour ces prières et mon neveu Amine.

RÉSUMÉ

Le graphène est un matériau qui a connu un grand essor ces dernières années. Doté de propriétés physiques et mécaniques très intéressantes, il est un bon candidat pour le revêtement de certains métaux. Dans ce projet, nous avons démontré par la voie électrochimique que le graphène a une autre propriété intéressante, celle de la protection des métaux contre la corrosion en milieu aqueux. La croissance du graphène a été réalisée sur le cuivre par déposition chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition) (CVD) à une température de 1000 °C avec le méthane comme source de carbone. Dans le présent travail, le graphène jouera le rôle d'une couche protectrice contre les phénomènes d'oxydation et de la réduction du cuivre. En effet, dans le cas du cuivre non protégé (cuivre sans graphène) nous avons observé des pics d'oxydation et de réduction. Les expériences ont été réalisées dans un électrolyte en milieu aqueux alcalin et acide à différents pH par la technique de voltammétrie cyclique. En plus, un couple redox ($\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$) a été utilisé afin de déterminer le transfert des électrons vers le graphène et également l'effet inhibiteur d'oxydation ne bloque pas le transfert de charges. Des analyses ont été effectuées sur les échantillons après passage dans différents électrolytes par spectroscopie RAMAN, spectroscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie de photoélectrons-X (XPS). D'autre part, on présente dans ce mémoire la fonctionnalisation du graphène électrochimiquement via la réduction des sels de diazonium dans un milieu organique, ainsi que les résultats obtenus ont été supportés par la spectroscopie Raman et la spectroscopie des rayons-X (XPS).

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	III
LISTE DES FIGURES.....	V
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
LISTE DES ABRÉVIATION, SYMBOLES ET ACRONIMES.....	XI
LISTE DES UNITÉS.....	XV
CHAPITRE I	
INTRODUCTION	1
1.1 Généralités sur la corrosion	1
1.1.1 Les méthodes anticorrosions	2
1.2 Généralités sur les nanocarbones	3
1.2.1 Graphite	4
1.2.2 Diamant	5
1.2.3 Fullerène	6
1.2.4 Nanotube de carbone	6
1.2.5 Graphène.....	8
CHAPITRE II	
INTRODUCTION	23
2.1 RAMAN	23
2.1.1 Principe de la spectroscopie RAMAN	24
2.1.2 Instrumentation RAMAN.....	26
2.1.3 Raman du graphène.....	27

2.2	La spectroscopie de photoélectron-X (XPS)	28
2.2.1	Principe de spectroscopie de photoélectron-X (XPS)	28
2.3	Microscope électronique à balayage (MEB)	31
2.4	Microscope à force atomique (AFM)	33
2.4.1	Principe du microscope à force atomique	33
2.5	La voltammétrie cyclique	35
2.6	Les différents systèmes électrochimiques de la voltammétrie cyclique	38
2.6.1	Réaction réversible (système rapide).....	39
2.6.2	Réaction irréversible (système lent)	41
2.6.3	Système quasi-rapide.....	41

CHAPITRE III

ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DU CUIVRE ET CUIVRE / GRAPHÈNE CONTRE LA CORROSION

INTRODUCTION.....	43
3.1 Comparaison entre graphène sur cuivre et graphène sur nickel	45
3.2 Les différents précurseurs utilisés pour la croissance du graphène	47
3.3 Synthèse du graphène par la déposition chimique en phase vapeur (CVD).....	48
3.3.1 Le processus de la déposition chimique en phase vapeur (CVD).....	48
3.3.2 Résultats et caractérisation du graphène.....	52
3.4 Caractérisation électrochimique	57
3.4.1 Études électrochimiques du cuivre et cuivre/graphène dans différents milieux électrolytiques.....	57
3.4.2 Caractérisation physico-chimique	71
3.5 Conclusion	75

CHAPITRE IV

FONCTIONNALISATION ÉLECTROCHIMIQUE DU GRAPHÈNE

INTRODUCTION	76
4.1 Fonctionnalisation du graphène.....	77
4.1.1 Préparation des films de graphène par CVD.....	78
4.1.2 Transfert du graphène.....	78
4.1.3 Fonctionnalisation par voie électrochimique.....	81
4.1.4 Caractérisation physico-chimique	84
4.2 Conclusion.....	86

CHAPITRE V	
CONCLUSION.....	87
APPENDICE A.....	89
APPENDICE B.....	91
BIBIOGRAPHIE.....	93

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1: Structure du graphite.....	4
1.2: Structure cubique du diamant	5
1.3: Structure hexagonale du diamant.....	5
1.4: Structure d'un fullerène	6
1.5: Structure d'un nanotube de carbone monofeuillet (a) et multifeuillets (b).....	7
1.6: Structure d'une feuille de graphène obtenue à partir du graphite.	8
1.7: Le graphène structure de base des nanocarbones (graphite, fullerène, nanotube de carbone)	9
1.8: Première exfoliation du graphite.....	10
1.9: Exfoliation répétée du graphite	10
1.10: Transfert sur le substrat de SiO.....	10
1.11: La diffraction d'électrons lents (<i>Low Energy Electrons Diffraction, LEED</i>) de trois couches de graphène épitaxie sur SiC	11
1.12: Schéma du système CVD pour la croissance de films de graphène	12
1.13: Réseau triangulaire du graphène, a_1 et a_2 représentent les vecteurs réels dans l'espace, le δ_1 , δ_2 , δ_3 représentent les voisins vecteurs	14
1.14: Cristal planaire du graphène avec une structure hexagonale (a). Structure de bande du graphène (b). Agrandissement de la structure de bande au voisinage des points (K ou K'), montrant le cône de Dirac (c).....	15
1.15: Structure primitive d'un nanoruban de graphène type-Armchair.....	17
1.16: Structure primitive de nanoruban de graphène type-Zigzag.....	17

1.17: Représentation de la bande interdite d'un graphène bi-couche, a) bande interdite caractérisant un graphène semi conducteur et b) une petite bande interdite	18
1.18: Schéma montrant un bracelet à écran tactile et flexible réalisé à partir de graphène	20
2.1: Principe de la diffusion RAMAN (a) de Rayleigh, (b) Stokes, et (c) anti-Stokes Raman.....	24
2.2: Schéma d'un spectromètre Raman	25
2.3: Spectre Raman pour différentes couches de graphène	27
2.4: La spectrométrie de photoélectrons X	29
2.5: Spectre de survol du graphène.....	30
2.6: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage	32
2.7: Schéma descriptif du microscope à force atomique	34
2.8: Courant-potentiel-temps [i (E, t)] pour un système réversible	35
2.9: Évolution du potentiel en fonction du temps $E=f(t)$	37
2.10: Évolution du courant en fonction du potentiel $i=f(E)$	37
2.11: Courbe courant (i)=f (potentiel(E)).....	40
3.1: Schéma représentatif ; a) le processus de ségrégation du carbone sur le nickel, b) adsorption du carbone à la surface du cuivre	46
3.2: Spectres Raman de films de graphène transférés sur SiO_2/Si à partir du méthanol, éthanol et propanol et le méthane	47
3.3: Système CVD.....	49
3.4: Diagramme illustrant les paramètres de croissance du graphène	50
3.5: Schéma représentant des étapes principales de la croissance du graphène sur cuivre par CVD.....	50
3.6: Spectroscopie Raman sur graphène/cuivre à partir du méthane	52
3.7: Spectre de photoélectrons des rayons X du graphène/cuivre à partir du précurseur méthane par CVD.	53
3.8: Microscope électronique à balayage (MEB) du graphène/cuivre à partir du méthane à différentes résolutions : (a) 50 μm , (b) 20 μm , (c) 10 μm	54
3.9: a) Photographie du cuivre avec graphène et cuivre sans graphène, b) image MEB du cuivre/graphène	55

3.10: Image AFM du graphène sur SiO_2/Si	56
3.11: Voltammogrammes cycliques à différentes vitesses de balayages dans un électrolyte contenant 0.01M de KCl; 0.1M $\text{CH}_4\text{Na}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 0.1M $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ à pH= 2.5 ; a) cuivre seul, b) cuivre/graphène.....	58
3.12: Voltammogrammes cycliques du cuivre et cuivre/graphène dans un électrolyte contenant 0.01M de KCl; 0.1M $\text{CH}_4\text{Na}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 0.1M $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ à pH= 2.5 à une vitesse de 20 mV/s et un pH=2.5	59
3.13: Voltammogrammes cycliques du cuivre et cuivre/graphène dans un électrolyte contenant 0.01M KCl; 0.025M de $\text{B}_4\text{Na}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et 0.1M H_3BO_3 , avec une vitesse de 20 mV/s à pH=8	61
3.14: Voltammogrammes cycliques du cuivre, cuivre/graphène dans un électrolyte contenant 0.01M de NaOH et 0.5M de NaCl à pH=11	62
3.15: Voltammogrammes cycliques du cuivre, cuivre/graphène dans un électrolyte contenant 0.01M de NaOH avec une vitesse de 20 mV/s et pH=12	63
3.16: Voltammogrammes cycliques du cuivre à 3 cycles et la même électrode cuivre/graphène immergée dans différentes solutions; a) pH=2.5, b) pH=8, C) pH=11	65
3.17: Voltammogrammes cycliques cuivre/graphène dans un électrolyte contenant 0.01M KCl; 0.025M de $\text{B}_4\text{Na}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et 0.1M H_3BO_3 à pH=8 à différents cycles (100, 500, 2000).....	66
3.18: Voltammogrammes cycliques du cuivre, cuivre/graphène à 2000 cycles dans un électrolyte contenant 0.01M KCl; 0.025M de $\text{B}_4\text{Na}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et 0.1M H_3BO_3 avec une vitesse 20 mV/s et pH=8.....	67
3.19: Voltammogrammes cycliques du cuivre et cuivre/graphène dans une solution contenant 0.01M de KCl; 0.1M $\text{CH}_4\text{Na}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 0.1M $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ et 0.01 mM $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3)$, avec une vitesse de 20 mV/s et pH=2.5.....	68
3.20: Voltammogrammes cycliques du cuivre et cuivre/graphène dans un électrolyte contenant 0.01M KCl; 0.025M de $\text{B}_4\text{Na}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et 0.1M H_3BO_3 et 0.01 mM de $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3)$ avec une vitesse de 20 mV/s à pH=8.....	69
3.21: Voltammogrammes cycliques du cuivre et cuivre/graphène dans un électrolyte contenant 0.01M NaCl; 0.05M et 0.01mM de $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3)$ à c) pH=11	70
3.22: Raman spectroscopie du cuivre ; Graphène /cuivre avant et après les mesures voltammétrie cyclique à différent pH. a) graphène propre. b) pH=2,5. c) pH=8. d) pH=11. e) pH=8 après 2000 cycles. f) pH=11 après 2000 cycles.....	71
3.23: Images MEB du cuivre recouvert par le graphène ;(a) avant les mesures de voltammétrie cyclique ; (b) après les mesures voltammétrie cyclique à pH=2.5; (c) après les mesures de voltammétrie cyclique à pH=8; (d) après les mesures de voltammétrie cyclique à pH=8 après 2000 cycles	73

3.24: Spectroscopie du photoélectron-X de la bande 1s de l'oxygène du cuivre sans revêtement et du cuivre avec une monocouche de graphène après traitement par voltammétrie cyclique à pH=2,5.	74
4.1: Spin-coater	79
4.2: Dissolution du cuivre	80
4.3: Graphène/PMMA.....	80
4.4: (a) Surface du graphène; (b) surface de graphène fonctionnalisée.....	81
4.5: voltammogramme cyclique du graphène modifiée par para-nitroaniline dans électrolyte contenant 5mM de 4-nitroaniline, 5mM de tert-butyl nitrite et 0,1 M de tert-butyl nitrite et 0,1 M de tétraéthylammonium tétrafluoroborate.....	82
4.6: Spectroscopie Raman du graphène fonctionnalisé (rouge) et non fonctionnalisé (noir)..	84
4.7: Spectre XPS de graphène avant et après la fonctionnalisation	85
A.1: Voltammogramme cyclique du cuivre/graphène à 2000 cycles pH=8	89
A.2: Voltammogramme cyclique du cuivre/graphène à 2000 cycles à pH=11	90
B.3: Images prise par microscope optique du cuivre/graphène après les mesures électrochimiques; a) pH=12, b) pH=11, c) pH=2.5, d) pH=8	91
B.4: Images du cuivre seul par microscope optique après les mesures électrochimiques; a) pH=12, b) pH=11, c) pH=2.5, d) pH=8	92

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
3.1: Conditions utilisées lors de la croissance du graphène sur cuivre par la méthode de la déposition chimique en phase vapeur (CVD).....	51

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SYMBOLES ET ACRONYMES

Ag	Argent
AgCl	Chlorure d'argent
AFM	Microscope à force atomique
C	Carbone
C ₆₀	Fullerène
CO ₂	Dioxyde de carbone
CH ₄	Méthane
Cu	Cuivre
CuO ₂	Dioxyde de Cuivre
C ₄ H ₆ O ₆	Acide tartrique
C ₁₃ H ₁₀	Fluorène
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Saccharose
C ₀	Concentration initiale (mol/l)
CVD	Chemical Vapor Deposition
CV	Voltammétrie cyclique
D	Coefficient de diffusion
e ⁻	électron
F	Constante de faraday ($9.65 \cdot 10^4$ C/mol)
GO	L'oxyde de graphène
h	Constante de Planck ($6,62606957 \cdot 10^{-34}$ J s)
H ₂	Hydrogène

H ₂ O	Eau
HCl	Acide chlorhydrique ou chlorure d'hydrogène
Hg	Mercure
HgO	L'oxyde de Mercure
H ₃ BO ₃	Acide borique
ISO	International Organization for Standardization
I	Densité du courant (A.cm ⁻²)
k	Kilo
KCl	Chlorure de potassium
M	Métal
MEB	Microscope électronique à balayage
Ni	Nickel
NaOH	L'hydroxyde de sodium
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Persulfate d'amonium
N ₂	Azote gazeux
NaCl	Chlorure de sodium
NaH	Hydrure de sodium
O ₂	Dioxygène
OX	Oxydation
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PVA	Polyvinylique
RGO	L'oxyde de graphène réduit
Ru (NH ₃) ₆ Cl ₃	Ruthénium lexamine trichloride

Red	Réduction
R	constante des gaz parfait (8.31 J.mol.K)
sp^2	Hybridation trigonale
sp^3	Hybridation tétradrrique
SEM	Scanning electron microscopy
Sic	Carbure de silicium
SiO ₂	Dioxyde de silicium
T	Température en degré Celsius
v	Vitesse (mV/s)
XPS	Spectrométrie de photoélectrons des rayons-X
Z	Numéro atomique
1D	Monodimensionnel
2D	Bidimensionnel
π	Nombre pi (3,14159265)

LISTE DES UNITÉS

%	Pourcentage
°C	Unité de mesure de la température (degré Celsius)
cm	Unité de mesure de distance (centimètre) (1×10^{-2} m)
cm ⁻¹	Unité de fréquence (1/centimètre)
g/mol	Masse molaire (gramme par mole)
GHz	Unité de mesure de fréquence (Gigahertz) (1×10^9 Hz)
Hz	Unité de mesure de fréquence (hertz)
kg	Unité de mesure de masse (kilogramme) (1×10^3 kg)
kHz	Unité de mesure de fréquence (kilohertz) (1×10^3 Hz)
kJ	Unité de mesure d'énergie (kilojoule) (1×10^3 J)
mg	Unité de mesure de masse (milligramme) (1×10^{-3} g)
mL	Unité de mesure de volume (millilitre) (1×10^{-3} L)
mM	Unité de mesure de concentration (millimolaire) (1×10^{-3} M)
nm	Unité de mesure de distance (nanomètre) (1×10^{-9} m)
s	Unité de mesure du temps (seconde) (1xs)
TPa	Unité d'élasticité Téra pascal (1×10^{12} Pascal)

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 Généralités sur la corrosion

La corrosion est un phénomène qui menace certains métaux. La majorité de ces derniers s'oxydent rapidement en présence de l'oxygène. La corrosion électrochimique est généralement atteinte plus vite en présence d'humidité, en particulier pour les navires, les ponts et les avions. La dégradation causée par celle-ci entraîne des pertes en milliards de dollars par an. Pour cette raison, des méthodes de protection sont développées en utilisant la voie électrochimique afin de ralentir le plus possible ce processus naturel (Miomandre. F, Sadki. Set R, 2011).

La corrosion est une réaction interfaciale d'un métal avec le milieu réactionnel. Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction. Au cours de cette réaction, le métal M s'oxyde en une espèce dissoute $M^{Z+}_{(aq)}$:



Il existe différents types de corrosion, la corrosion sèche et la corrosion humide. Le premier type provient des agents oxydants en phase vapeur tel que l'oxygène de l'air. Le second type est causé par des agents oxydants en solution aqueuse (par exemple la corrosion en milieu marin de l'acier) (Miomandre. F *et al.*, 2011).

L'oxygène dissous, ainsi que, les protons sont les deux principaux agents oxydants. Par exemple, pour le cuivre métallique l'oxygène dissous favorise la corrosion. Celle-ci est dû au potentiel d'oxydoréduction car le potentiel d'oxydoréduction du couple O_2/H_2O qui est supérieure au couple Cu/Cu^+ . Ainsi que, la corrosion est vraiment intense lorsque l'électrolyte contient une forte concentration en ions (chlorure, sulfate...). Dans ce cas, deux types de corrosions sont connus. La corrosion uniforme, dont, la surface du métal est corrodée de manière homogène et la corrosion différentielle, où la surface du métal est corrodée de façon non uniforme (Miomandre. F *et al.*, 2011).

1.1.1 Les méthodes anticorrosion

Plusieurs méthodes ISO (International Organization for Standardization) peuvent être employées, à fin de ralentir le processus de corrosion vis à vis du temps et de l'humidité. Ces méthodes sont active ou passive. La première méthode implique électrochimiquement une protection anodique. Celle-ci consiste à former une couche d'oxyde protectrice à la surface du métal. De plus, par l'inhibition de corrosion on ajoute des petites quantités des composés chimiques au milieu corrosif pour préserver le métal. La deuxième méthode est basée sur le revêtement des métaux par des peintures, verni ou par d'autres métaux. Ces revêtements peuvent être réalisés, par l'électrolyse d'une solution contenant le cation du métal déposé, ou par galvanisation en trempant le métal protégé dans un autre bain de métal fondu. Généralement l'épaisseur de la couche déposée est entre 10 et 100 nm.

Dans le présent travail, nous avons démontré qu'une couche de carbone de l'ordre de 0.8 nm d'épaisseur protège le cuivre de la corrosion dans des milieux acide et alcalin. La croissance du graphène (couche de carbone) est faite dans des conditions de haute température (1000 °C) et sous un gaz réducteur, permettant un revêtement d'un métal sans présence d'oxygène. La corrosion du cuivre seul et cuivre protégé par le graphène a été étudiée par voltammétrie cyclique, dans différents milieux aqueux tout en variant le pH (Miomandre. F et al., 2011).

1.2 Généralités sur les nanocarbones

Le carbone est un élément chimique peu abondant dans la nature, couvrant plus de 95% du savoir de la chimie. L'importance de cet élément réside dans sa capacité à se lier à lui seul pour former des chaînes ou des cycles moléculaires. Cette propriété est appelée la caténation, ce qui a conduit les chimistes à créer un domaine particulier d'étude appelé la chimie organique. En effet, 90% des composés chimiques contiennent du carbone.

Le carbone est un élément absolument nécessaire à l'existence dans la nature, le dioxyde de carbone (CO_2) comme exemple, d'où, il est échangé constamment avec le milieu extérieur. Le carbone est à la base de très grand nombre de synthèses moléculaires dans l'industrie chimique. Dans la classification périodique de Mendeleïv, il se trouve sur la deuxième ligne et à la sixième colonne et porte le numéro atomique $Z=6$. Sa configuration électronique est donc $1s^2 2s^2 2p^2$. Ceci implique 4 électrons non appariés. Cependant, le carbone est souvent retrouvé sous forme hybridée. Ainsi, sa structure peut être différente d'une hybridation à une autre (Cotanan. Jean-Charleset René, 1988).

Dans la nature, le carbone existe sous quatre formes allotropiques : amorphe, graphite, diamant et la lonsdaléite. Les scientifiques ont cependant réussi à mettre en évidence de nouvelles formes de carbone : les fullerènes, les nanotubes de carbone et la récente découverte le graphène, dont les propriétés diffèrent de celles du carbone naturel.

1.2.1 Graphite

Le graphite se représente sous forme de plusieurs couches de carbone organisées dans un arrangement hexagonal avec un empilement successif en plan ABAB... où le déplacement latéral entre le plan A et B est $d_{AB} = (1/3)a_1 + (2/3)a_2$; $|a_1| = |a_2| = a_G = 2.46 \text{ \AA}$. Les liaisons C-C mesurent 1.42 \AA et la distance interplan 3.34 \AA . Chaque atome de carbone est lié à ses trois plus proches voisins par une liaison hybridée sp^2 (Schaller.E, 1996).

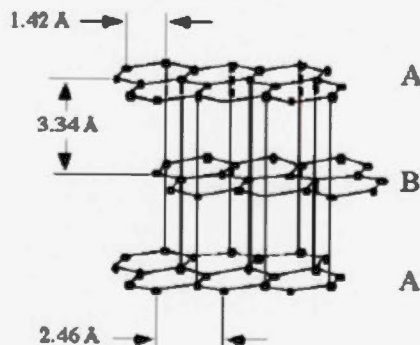


Figure 1.1 : Structure du graphite

(Schaller.E, 1996)

1.2.2 Diamant

Le diamant est l'allotrope de carbone le plus connu ayant chaque atome de carbone lié à ses quatre voisins les plus proches par une liaison tétraédrique sp^3 . En conséquence, le diamant est un matériau non-conducteur, en raison de ses électrons localisés qui contribuent à l'absence de conduction électrique de ce dernier. Le diamant est la forme la plus stable thermodynamiquement, il existe en structure cubique et hexagonale (Falcaoet Wudl, 2007).



Figure 1.2 : Structure cubique du diamant (Schaller.E, 1996)

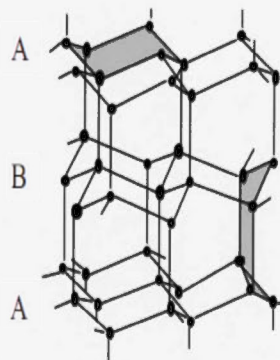


Figure 1.3 : Structure hexagonale du diamant (Schaller.E, 1996)

1.2.3 Fullerène

Les fullerènes font aussi partis des allotropes de carbone. Ces derniers ont été découverts en 1985 par les chercheurs Kroto, Curl et Smalley. Ils sont composés de 60 atomes de carbone formant 12 pentagones et sont séparés par un hexagone donnant ainsi l'apparence d'un ballon de soccer (C_{60}). C'est la forme la plus stable des fullerènes (Kroto.W.H, 1985).

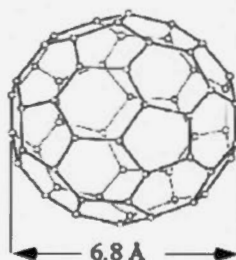


Figure 1.4 : Structure d'un fullerène (Schaller.E, 1996)

1.2.4 Nanotube de carbone

Les nanotubes de carbone ont été découverts dans les débuts des années 1991 par Ijima *et al.* Ils se composent d'une seule couche graphitique enroulée sur elle-même, en se terminant par des demi sphères de fullerènes de chaque côté. Possédant un caractère monodimensionnel (1D) et un arrangement hexagonal des atomes de carbone, les nanotubes de carbones peuvent être à mono ou à plusieurs parois (Ijima.S, 1991).

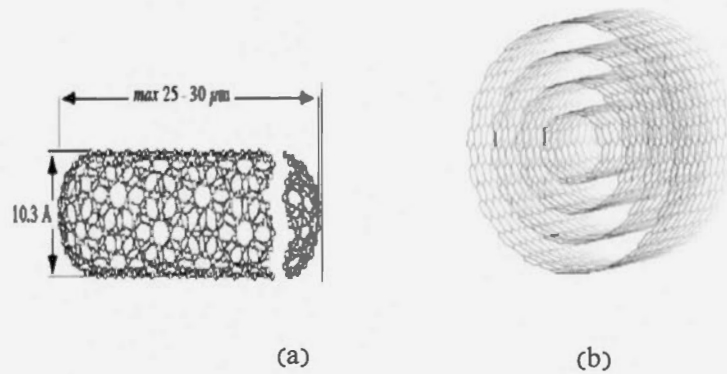


Figure 1.5 : Structure d'un nanotube de carbone monofeuillet (a) et multifeuillets (b) (Schaller.E, 1996)

Le facteur commun entre ces allotropes de carbone (graphite, nanotube et fullerène) est un arrangement hexagonal des atomes de carbone, d'où une monocouche de carbone peut être obtenue sous plusieurs formes, un empilement de feuillets de graphène, en cylindre afin de former des nanotubes de carbone et la forme de ballon qui caractérise les fullerènes. Récemment une autre forme allotropique a été rajoutée à la famille des nanocarbone, cette dernière est nommée le graphène. Depuis sa découverte en 2004 (Novoselov, Geim, Morozov, Jiang, Zhang, Dubonos, Grigorieva et Firsov, 2004), il devient un sujet très discuté dans le domaine de la recherche des sciences des matériaux.

1.2.5 Graphène

Le graphène est un cristal de carbone bidimensionnel en hybridation sp^2 , il est composé de cellules hexagonales en forme de nid d'abeilles. La liaison C-C qui la forme mesure 0.142 nm. Attirant par ses propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles, le graphène est un matériau prometteur pour de nombreuses applications technologiques et scientifiques. L'une d'elles porte sur la nanoélectronique (Mathew.J.A, Vincent. C.Tunget Kaner, 2009).

Avant son identification en 2004, le graphène était connu comme un matériau de base des formes de nanocarbone (graphite, fullerène et nanotube de carbone) voir figure (1.7).

Le graphène a été isolé par l'exfoliation d'une monocouche de carbone d'un matériau tridimensionnel (graphite) par clivage micromécanique « *micromechanical cleavage* », par Andre Geim et Konstantin Novoselov (Novoselov *et al.*, 2004). Ces deux chercheurs du département de physique à l'université de Manchester furent les premiers à isoler le graphène à partir du graphite. Cette découverte leur valu le prix noble de physique en 2010.

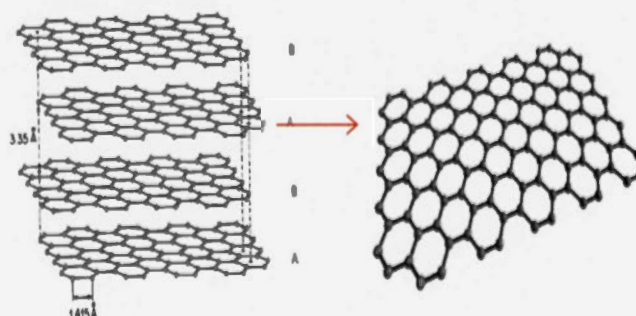


Figure 1.6 : Structure d'une feuille de graphène obtenu à partir du graphite (Euloge.F. Guepi, 2011).

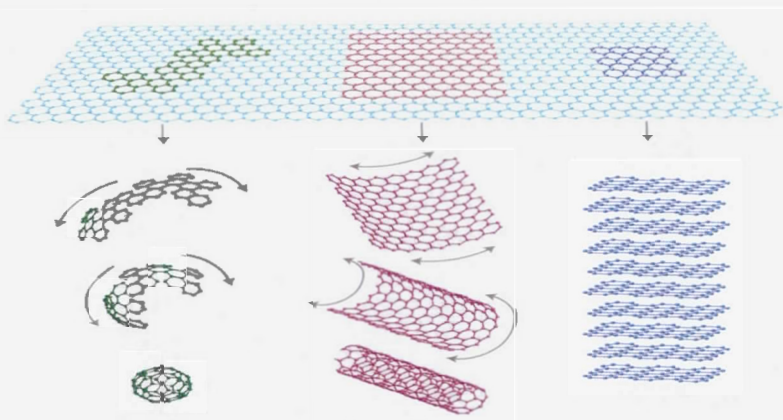


Figure 1.7 : Le graphène structure de base des nanocarbone (graphite, fullerène, nanotube de carbone) (Geimet Novoselov, 2007)

1.2.5.1 Les différentes méthodes du graphène

À ce jour le graphène est synthétisé par quatre différentes méthodes soit par exfoliation du graphite qui représente la première méthode utilisée, la synthèse épitaxiale de carbure de silicium (SiC), la méthode chimique et la croissance par la déposition chimique en phase vapeur (CVD).

1.2.5.1.a Graphène exfolié

Cette technique a été découverte par hasard, en 2004 par André Geim et ses collaborateurs (Novoselov *et al.*, 2004). Son principe est simple, il consiste à extraire une feuille de graphène à partir d'un empilement de couches de graphite pur. Ceci est réalisé généralement à partir d'un ruban adhésif, en disposant du graphite ainsi le replier sur lui même et le redécoller pour obtenir du graphène sur les deux côtés. Cette technique est renouvelée à plusieurs reprises afin de disperser le graphite sur le ruban et ceci soit le plus fin possible. À la fin on dispose la bande adhésive sur un substrat (SiO_2), en effet la majorité du graphène déposé sur le substrat forme des multicouches, et seule une petite proportion qui représente des monocouches de graphène. Cependant, l'identification d'un film monofeuillet de graphène est rendu possible via la microscope optique. Les désavantages de cette méthode

est que l'emplacement et la taille des films de graphène dépendent du hasard, ce qui est traduit par la non reproductibilité de la méthode (Novoselov *et al.*, 2004).



Figure 1.8 : Première exfoliation du graphite



Figure 1.9 : Exfoliation répétée du graphite

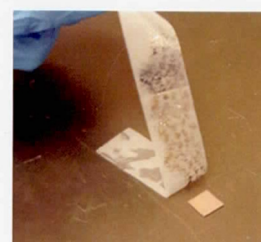


Figure 1.10 : Transfert sur le substrat de SiO

1.2.5.1.b Graphène par épitaxie

Le graphène épitaxial a été développé par le groupe de recherche de Claire Berger, Walt de Heer et leurs collaborateurs à Georgia Tech et Grenoble. Cette méthode consiste à faire la croissance de graphène à partir de carbure de silicium. Un chauffage sous vide est effectué à haute température 1300°C, afin de réduire le carbure de silicium et permettre aux atomes de silicium des couches externes de s'évaporer (décomposition thermique). Cependant, après un temps bien défini, les atomes de carbone restants se réorganisent entre elles en donnant une feuille de graphène. La technique d'épitaxie permet la croissance du graphène de haute qualité. Les limites de cette méthode résultent dans l'obtention des petites surfaces de graphène, sans la possibilité de contrôler le nombre de couches résultantes (Berger, Song, Li, Wu, Brown, Naud, Mayou, Li, Hass, Marchenkov, Conrad, Firstet de Heer, 2006).

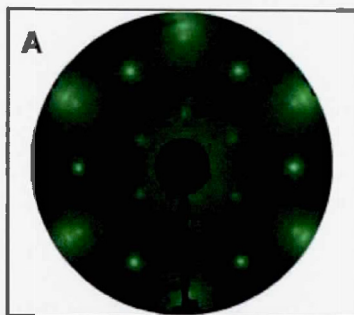


Figure 1.11 : La diffraction d'électrons lents (*Low Energy Electrons Diffraction, LEED*) de trois couches de graphène épitaxie sur SiC (Berger *et al.*, 2006)

1.2.5.1.c Graphène chimique

Cette technique est aussi appelée la méthode de Hummer modifiée, elle consiste en la création de suspensions colloïdales à partir du graphite. Cette dernière est réalisée en plusieurs étapes (oxydation, purification, extraction, filtration, réduction).

L'étape de l'oxydation permet de produire l'oxyde de graphène à partir du graphite, d'oxydants et d'acides. Ces derniers vont créer des fonctions d'hydroxyde, d'époxyde, des groupes carbonyle et carboxylique dans le matériau de base (graphite). La purification de l'oxyde du graphite pour obtenir l'oxyde de graphène est effectuée à l'aide des étapes de centrifugation (3000 rpm) et une solution d'acide (mélange piranha). Après cette étape, l'extraction et la filtration d'oxyde de graphène (GO) est réalisée en utilisant un filtre en cellulose. L'oxyde de graphène est suspendu et mis dans un bain d'eau nano pure afin d'obtenir une solution d'oxyde de graphène (GO). Cette solution est filtrée et exposée à l'hydrazine pour obtenir l'oxyde de graphène réduit (GR ou RGO). Le film obtenu est ensuite transféré sur un substrat (lamelle de verre ou SiO_2). L'étape suivante consiste à éliminer la cellulose de l'échantillon. Le nombre de feuilles de carbone, plus précisément l'épaisseur du film de graphène obtenu dépend de la concentration de la solution d'oxyde de graphène.

La méthode de Hummer modifiée est très utilisée dans les laboratoires de recherche, en raison de son coût accessible (Marcano, Kosynkin, Berlin, Sinitskii, Sun, Slesarev, Alemany, Luet Tour, 2010 ; Stankovich, Dikin, Dommett, Kohlhaas, Zimney, Stach, Piner, Nguyenet Ruoff, 2006).

1.2.5.1.d Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

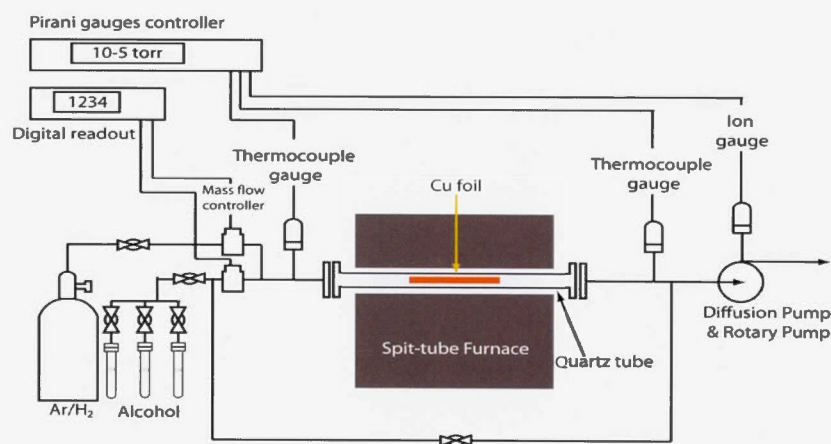


Figure 1.12 : Schéma du système CVD pour la croissance de films de graphène (Guermoune, Chari, Popescu, Sabri, Guillemette, Skulason, Szkopeket Siaj, 2011)

La déposition chimique en phase vapeur (CVD) est un processus très utilisé dans l'industrie des semis-conducteurs afin de produire des matériaux solides de haute pureté. Son principe consiste à exposer le substrat à un gaz précurseur à haute température pour permettre d'activer la réaction chimique. Dans le cas de synthèse de graphène, le précurseur utilisé généralement est le méthane (CH_4), ainsi que les substrats les plus communs sont le cuivre (Cu) et le nickel (Ni).

Le substrat choisi joue en même temps le rôle de catalyseur. Ce dernier est placé dans un tube de quartz. Ensuite chauffé progressivement à l'aide d'une fournaise, une fois que la température est de 500°C, l'hydrogène est introduit comme réducteur et de l'argon comme gaz évacuateur. Après que la température a atteint 1000 °C, la source de carbone utilisée est généralement le méthane (CH₄) qui est injectée avec une pression d'environ de 1 Torr. L'avantage de cette méthode est l'obtention d'un film de graphène avec une bonne qualité et une bonne mobilité des électrons (Li, Cai, An, Kim, Nah, Yang, Piner, Velamakanni, Jung, Tutuc, Banerjee, Colomboet Ruoff, 2009a).

Cependant, cette méthode présente des faiblesses liées au transfert du graphène vers des substrats. En effet, le dépôt du graphène sur un substrat de verre ou de silicium s'avère compliqué. Donc il faut passer par l'intermédiaire d'un polymère, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et par la dissolution de ce dernier par de l'acétone afin de réussir un tel transfert (Li, Zhu, Cai, Borysiak, Han, Chen, Piner, Colomboet Ruoff, 2009d).

Cette dernière technique est évolutive et pourrait permettre la production à grande échelle de graphène. Celle-ci sera développée dans la partie expérimentale de ce travail.

1.2.5.2 Structure cristallographique du graphène

Théoriquement le graphène est un matériau doté d'un système bidimensionnel parfait, avec un arrangement hexagonal des atomes de carbone, ainsi que les liaisons entre les atomes de carbone sont des liaisons covalentes avec une distance intermoléculaire $a = 1.42 \text{ \AA}$. Ceci est montré dans la figure (1.13) ci-dessous. La structure cristallographique du graphène ne se présente pas sous forme de réseau de Bravais, mais elle est considérée comme un réseau triangulaire avec une base de deux atomes par maille, les vecteurs réels dans l'espace peuvent s'écrire comme suit (Castro Neto, Guinea, Peres, Novoselovet Geim, 2009) :

$$a_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}) \quad , \quad a_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3}) \quad (1.1)$$

où, $a = 1.42 \text{ \AA}$, la distance entre les atomes de carbone C-C. Dans l'espace réciproque, on définit les vecteurs de base b_1 et b_2 , comme suivant :

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}) \quad , \quad b_2 = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3}) \quad (1.2)$$

De plus, les voisins proches des vecteurs dans l'espace réel sont donnés par :

$$\delta_1 = \frac{a}{2} (1, \sqrt{3}) \quad , \quad \delta_2 = \frac{a}{2} (1, -\sqrt{3}) \quad , \quad \delta_3 = a (1, 0) \quad (1.3)$$

L'importance du graphène est due à la présence de deux mailles élémentaires, qui entraînent par la suite deux points équivalents (K et K') situés aux extrémités de la première zone de Brillouin. Ils sont appelés par les points de Dirac. Ces derniers sont donnés dans l'espace par les coordonnées suivantes (Castro Neto *et al.*, 2009) :

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (1.4)$$

Ces deux points ont une grande influence sur les propriétés électroniques du graphène.

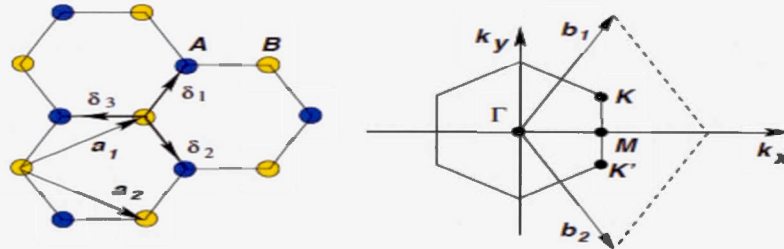


Figure 1.13 : Réseau triangulaire du graphène, a_1 et a_2 représentent les vecteurs réels dans l'espace, le $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ représentent les plus proche vecteurs (Castro Neto *et al.*, 2009)

1.2.5.3 Propriétés électroniques du graphène

La configuration électronique de l'élément du carbone (C) est de $1s^2 2s^2 2p^2$ (quatre électrons de valence). Une fois qu'un certain nombre d'atomes de carbone sont rassemblés entre eux, il y aura la formation d'un réseau régulier comme le réseau hexagonal du graphène. Ce réseau planaire est le résultat d'une hybridation sp^2 entre les atomes de carbone. Ces orbitales sp^2 sont orientées à un angle de 120° entre chaque liaison. Chaque atome de carbone à l'intérieur du graphène a trois voisins très proches, qui permettent la formation des liaisons π liantes et π^* anti-liantes. Les propriétés électroniques du graphène proviennent de ces liaisons (Gong, 2011). De plus, la structure de la bande électronique du graphène peut être obtenue tout simplement à partir de la méthode de la liaison forte (Wallace, 1947).

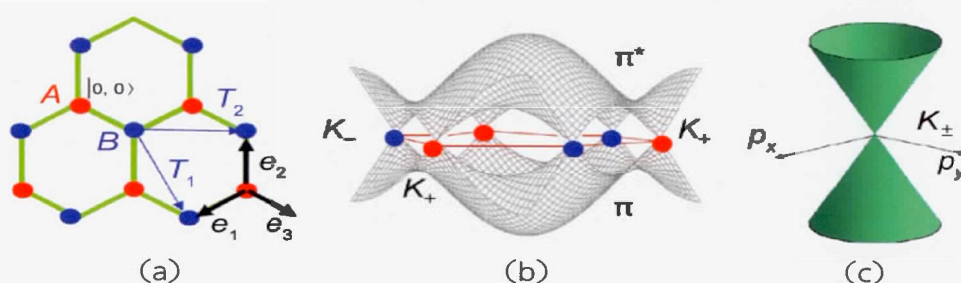


Figure 1.14 : Cristallin planaire du graphène avec une structure hexagonale (a). Structure de bande du graphène (b). Agrandissement de la structure de bande au voisinages des points (K ou K'), montrant le cône de Dirac (c), (Alessandro Crestiet Cuniberti, 2008).

La structure électronique du graphène est montrée dans la figure (1.14) ci-dessus, où le graphène a deux atomes par maille. La caractéristique électronique du graphène résulte des bandes π et π^* , d'où, ces dernières se touchent au niveau de Fermi aux deux points K et K' de la première zone de Brillouin comme est indiquée dans la figure (1.14). En effet, à partir de cette spécificité, le graphène a été considéré comme un semi-métal (contacte en un point des bandes de valence et de conduction), et à la fois un semi-conducteur à gap nul (Geimet Novoselov, 2007).

1.2.5.4 Propriétés mécaniques

Le graphène a présenté un grand intérêt en raison de ces propriétés électroniques, mais il est aussi tout à fait remarquable en ce qui concerne ses propriétés mécaniques. Le graphène un cristal à deux dimensions a une excellente stabilité, cela a été montré par la réalisation d'une membrane de graphène suspendue (sans la présence d'un substrat). Ce qui affirme la stabilité de cette dernière. Les propriétés mécaniques du graphène découlent des liaisons covalentes qui sont formées entre les atomes de carbone. Ces liaisons covalentes qui sont à l'origine de la dureté du diamant et des fibres de carbone. Le graphène est 100 fois plus résistant que l'acier (Berroiret Placais, 2012). Par ailleurs, plusieurs chercheurs ont étudié l'élasticité du graphène par nano-indentation en utilisant le microscope à force atomique (AFM) et le module de Young. Ces études ont montré qu'en plus de sa résistance élevée, il a la particularité d'être le matériau le plus élastique avec une l'élasticité du égal à 0.5 téra-pascal (TPa) (Lee, Wei, Kysaret Hone, 2008).

1.2.5.5 Propriétés thermiques

Le graphène est connu comme un cristal bidimensionnel, il est doté d'une conductivité thermique qui dépasse celle du diamant. Elle est estimée être dans un intervalle de $(4.84 \pm 0.44) \cdot 10^3$ à $(5.30 \pm 0.48) \cdot 10^3$ W/mK. De plus, l'absence des interactions avec les autres couches fait augmenter la conductivité thermique à $5000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Balandin, Ghosh, Bao, Calizo, Teweldebrhan, Miaoet Lau, 2008). Récemment une étude a montré qu'une monocouche de graphène exfoliée sur du silicium peut maintenir une conductivité thermique supérieure a celle du cuivre (Prasher, 2010). Il est le meilleur conducteur thermique connu à ce jour. Cette particularité ouvre de nombreuses opportunités pour les applications en électronique, où la chaleur est l'un des problèmes majeurs rencontrés lorsqu'on diminue la taille des composantes et qu'on augmente leur densité.

1.2.5.6 Nanorubans de graphène

Les nanorubans de graphène sont une forme du graphène. Obtenus en découpant un feuillet de graphène selon une direction spécifique : par une méthode chimique ou par la lithographie. De plus, les nanorubans de graphène se répartissent en deux types, cela dépend de la direction des bords des rubans. Ils peuvent se présenter sous une conformation chaise ou une conformation zigzag (figures : 1.15 et 1.16). Leur largeur est de quelques dizaines de nanomètres au maximum 100 nm. Les propriétés des nanorubans du graphène se rapprochent de celle du graphène. Les études sur ces derniers ont été effectuées afin d'introduire une bande interdite entre les bandes de conduction et de valence, pour le rendre un semi-conducteur. Cela pour satisfaire les besoins de la nanoélectronique (Alessandro Crestiet Cuniberti, 2008 ; Castro Neto *et al.*, 2009 ; Mathew.J.A *et al.*, 2009).

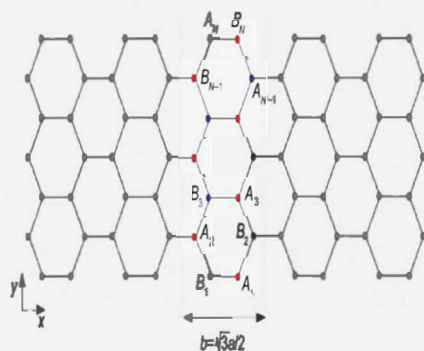


Figure 1.15 : Structure primitive de nanoruban de graphène type-Armchair (Alessandro Crestiet Cuniberti, 2008)

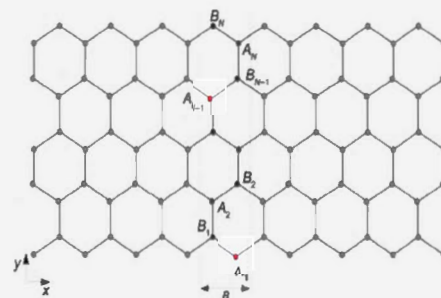


Figure 1.16 : Structure primitive de nanoruban de graphène type-Zigzag (Alessandro Crestiet Cuniberti, 2008)

1.2.5.7 Graphène bicouches

Le graphène « bicouche » est tout simplement constitué de deux monocouches superposées de graphène. Le graphène bicouche est estimé comme un matériau à deux dimensions (2D). Alors il peut être considéré comme un intermédiaire entre une feuille de carbone planaire (graphène) et le graphite. De plus, il est fait d'empilement de type A-B. La bande interdite dans un graphène « double couche » est légèrement ouverte et proche du point de Dirac.

Deux cas de bande interdite peuvent être rencontrés pour le graphène bicouche : une petite bande interdite figure (1.17(a)), et une bande interdite caractérisant un semi-conducteur avec une dispersion parabolique, voir figure (1.17(b)).

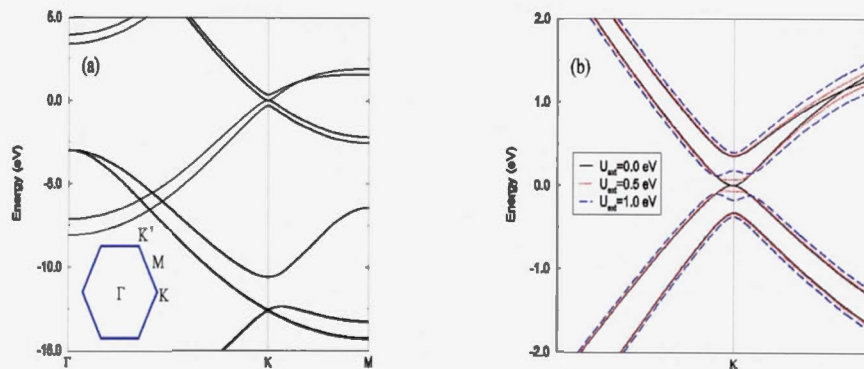


Figure 1.17 : Représente la bande interdite d'un graphène bi-couche, a) bande interdite caractérisant un graphène semi conducteur et b) une petite bande interdite (Das Sarma, Adam, Hwanget Rossi, 2011)

1.2.5.8 Préparation des films de graphène (transfert)

Comme il a été cité précédemment, le transfert est l'étape la plus critique. Le principe du transfert consiste à déposer le film de graphène soit sur un substrat ou sur un catalyseur choisi (cuivre/nickel). Le substrat peut être le verre, le quartz ou le dioxyde de silicium (SiO_2). En effet, pour réaliser ce processus, il y a plusieurs étapes: la première repose sur le dépôt du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) sur la couche du graphène que l'on souhaite transférer. Ceci est effectué par l'enduction centrifuge « *Spin Coater* ». Une fois le dépôt réalisé, on passe à une autre étape qui consiste à dissoudre la feuille du cuivre qui joue le rôle de support pour le graphène. L'étape d'élimination est accomplie par l'immersion de l'échantillon dans un bain de persulfate d'ammonium. Une fois que le cuivre est complètement dissous, on peut récupérer le film du graphène/ PMMA. Ce dernier sera mis dans plusieurs bains d'eau, ainsi que le nombre de bains d'eau effectué est important en raison de sa capacité d'éliminer les impuretés et les résidus qui se seraient agglomérés sur l'échantillon lors de l'étape de gravure. De plus, il permet aussi de neutraliser l'acide qui pourrait endommager le film graphène/PMMA. Une fois que les bains d'eau sont effectués l'échantillon graphène/PMMA sera déposé sur le substrat choisi (verre, quartz où le SiO_2). Ensuite on arrive à la dernière étape qui consiste à l'élimination de la couche de PMMA. Pour cela, on immerge l'échantillon dans un bain d'acétone en effectuant un chauffage à 90 °C pendant 45min (Li *et al.*, 2009d).

1.2.5.9 Application du graphène

1.2.5.9.a Applications électroniques

Le graphène planaire se présente comme un des matériaux promoteurs pour la nanoélectronique de demain en raison de ces propriétés électroniques remarquables, les transistors de graphène ont le potentiel d'être plus performant que ceux fabriqués à partir du silicium, où ces derniers dégageront très peu de chaleur (Lin, Dimitrakopoulos, Jenkins, Farmer, Chiu, Grillet Avouris, 2010). Ce qui permettrait la réalisation d'ordinateurs plus performants. De plus, le graphène pourrait également permettre la production d'appareils de nouvelle génération comme des écrans tactiles souples, des photo-détecteurs et des lasers ultrarapides (figure 1.19). D'ailleurs, en 2010, des chercheurs du laboratoire IBM à New York ont annoncé la fabrication d'un transistor de graphène pouvant fonctionner à 100 GHz. C'est-à-dire à 100 milliards de cycles par seconde, alors que la performance maximale d'un transistor de silicium de mêmes dimensions est d'environ 40 GHz (Lin *et al.*, 2010).



- Affichage lumineux
- Contrôle tactile
- Dépliable en écran 17"
- Station météo
- Connexion Wi-Fi
- Recharge photovoltaïque

Figure 1.18 : Schéma montrant un bracelet à écran tactile et flexible réalisé à partir de graphène (Euloge.F. Guepi, 2011).

1.2.5.9.b Senseurs

L'application la plus intéressante du graphène c'est comme senseurs, d'où, plusieurs études expérimentales et théoriques ont démontrés qu'une monocouche de graphène, est un candidat pour la détection d'une grande variété de molécules, comme les gaz. Le transfert de charge des molécules adsorbées et du graphène sont l'unique responsable de la détection de ces derniers. De plus, le graphène est utilisé comme un capteur pour les biomoléculaires, et pourrait servir comme un détecteur d'ADN (Zhu, Murali, Cai, Li, Suk, Pottset Ruoff, 2010).

1.2.5.9.c Les nanocomposites

Parmi les applications envisagées du graphène sont les matériaux nanocomposites. On parle d'ajouter du graphène à des polymères comme (PMMA, polystyrène, polycarbonate, etc....). Ceci est réalisé par la dispersion de l'oxyde de graphène dans le polymère. Les nanocomposites montrent une grande amélioration des propriétés au niveau de l'élasticité (module de Young), la conductivité électrique et la stabilité thermique. Une recherche a été faite sur du graphène mélangé avec du alcool Polyvinyle (PVA), où, ils ont pu remarquer à partir de cette dernière qu'une augmentation de 76% a été obtenue pour la résistance de traction et 62% pour le module de Young (Zhu *et al.*, 2010).

1.2.5.9.d Les batteries

Une autre application intéressante du graphène, celle-ci est l'utilisation de ce dernier comme un matériau d'électrode pour les batteries lithium-ion. Le graphite était le matériau le plus utilisé comme anode dans les batteries. Cela est dû à sa réversibilité et une bonne capacité spécifique (372 mAhg^{-1}). Mais le remplacement du graphite par le graphène a permis l'amélioration de la capacité spécifique (540 mAhg^{-1}). Quand des nanoparticules de silicone ont été mélangées avec du graphène la capacité du stockage était supérieure à 2200 mAhg^{-1} après 50 cycles, ainsi qu'une fois qu'elle atteint les 200 cycles la capacité reste toujours supérieure à 1500 mAhg^{-1} (Zhu *et al.*, 2010).

1.2.5.9.e Cellule photovoltaïque

En ce qui concerne les cellules photovoltaïques, des chercheurs de l'ISIR (Institut des Systèmes Intelligents et de Robotique) à l'université Pierre Marie Curie à Paris, ont récemment mis en évidence une nouvelle propriété du graphène. En fait, quand il est soumis à un rayonnement infrarouge, il va générer une différence de potentiel. Bien que, les systèmes photovoltaïques actuels sont capables de convertir la lumière visible et sous-exploitent la partie infrarouge du rayonnement solaire. Alors, le graphène pourrait être utilisé en complément de ces dispositifs afin de convertir également le rayonnement infrarouge (Régner, 2009).

CHAPITRE II

INTRODUCTION

Ce chapitre présente les différentes techniques de caractérisation de surface qui ont été utilisées lors de nos expériences ainsi que leurs principes. Ces dernières sont la spectroscopie RAMAN, la spectroscopie de photoélectron-X (XPS), le microscope électronique à balayage (MEB), le microscope à force atomique (AFM) et la voltammétrie cyclique (CV).

2.1 RAMAN

La spectroscopie Raman a été découverte par Sir C.V Raman en 1928. Qui il lui a valu le prix Nobel de physique en 1930. Son principe repose sur l'effet de la diffusion inélastique de la lumière mettant en jeu les vibrations électroniques de la matière. Cette technique est adaptée pour plusieurs états de la matière : liquide, solide et gaz (CV Raman, 1928).

2.1.1 Principe de la spectroscopie RAMAN

Le principe de la spectroscopie Raman est basé sur l'interaction de la matière et une source lumineuse dans le visible (laser). La matière est souvent soumise à des radiations monochromatiques qui peuvent être réfléchies, diffusées ou absorbées. Cette interaction lumière matière est résumée par deux diffusions : la diffusion de Rayleigh (diffusion élastique), ceci est exprimé par le fait que la longueur d'onde de la lumière mise en jeu ne change pas. Le deuxième phénomène est la diffusion Raman (diffusion inélastique) qui correspond à un échange d'énergie entre la matière et la lumière. Cet échange d'énergie peut se traduire soit par une perte d'énergie du matériau (diffusion Raman anti-Stokes) soit par un gain d'énergie (diffusion Raman Stokes) (Colomban, 2002).

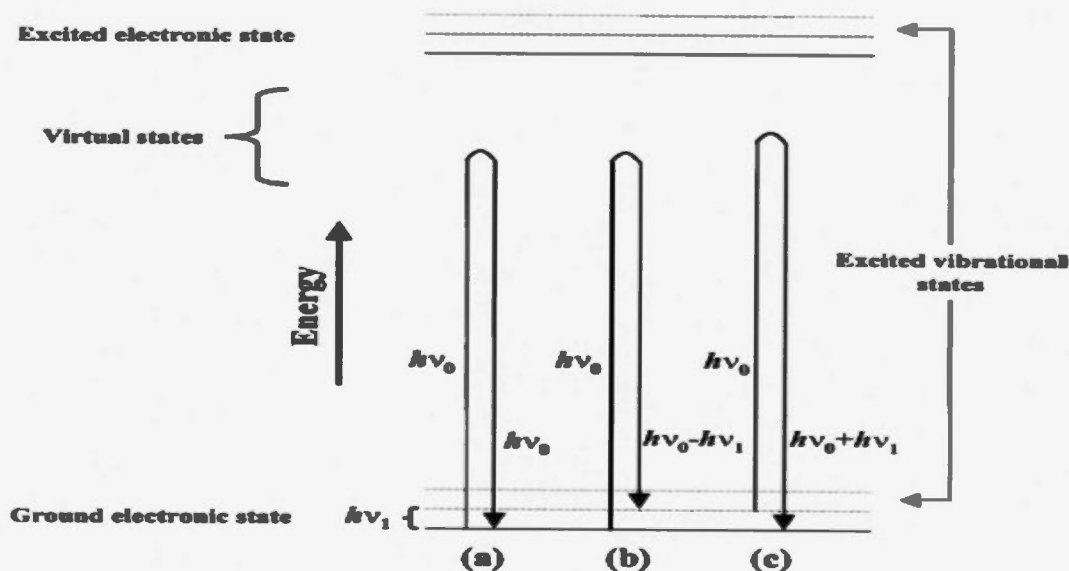


Figure 2.1 : Principe de la diffusion RAMAN (a) de Rayleigh, (b) Stokes, et (c) anti-Stokes Raman (Smithet Clark, 2004).

2.1.2 Instrumentation RAMAN

Le spectromètre Raman est utilisé pour effectuer des analyses, permettant la caractérisation des fonctions chimiques de substances organique ou inorganique. La figure (2.1) représente un schéma explicatif du principe de fonctionnement du spectromètre Raman. Ce dernier est généralement doté d'une source laser. La lumière incidente est focalisée sur l'échantillon à analyser avec la participation d'une fibre optique. Cette dernière est ensuite diffusée par l'échantillon et filtrée (filtre Notch). L'utilisation des filtres consiste à ignorer la fréquence excitatrice et analyser que les fréquences Raman contenant des informations de l'échantillon. Cette lumière est ensuite diffractée par un réseau vers un détecteur de type caméra CCD (Charge Coupled Device). Une fois que le signal est acquis par le détecteur, les données spectrales vont être enregistrées et traitées au niveau de l'ordinateur (De Luca, Mazilu, Riches, Herringtonet Dholakia, 2009 ; Smithet Clark, 2004).

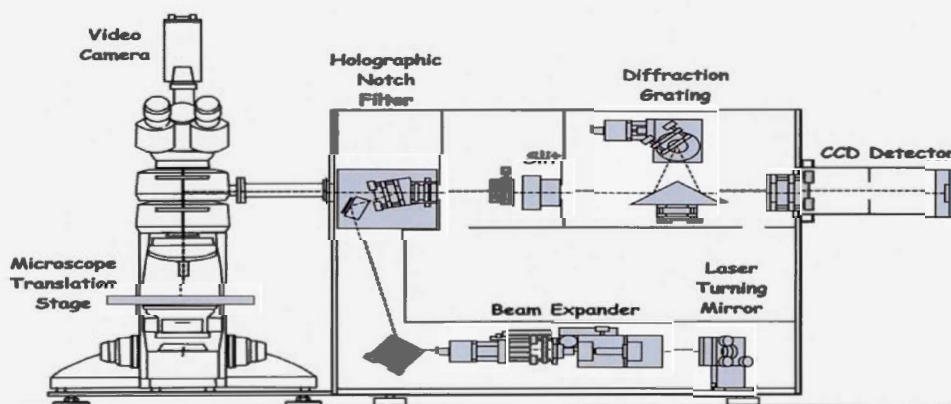


Figure 2.2 : Schéma d'un spectromètre Raman (Smithet Clark, 2004)

2.1.3 Raman du graphène

Le graphène depuis sa découverte n'a pas cessé d'attirer l'attention des chercheurs en raison de ses propriétés remarquables. Celui-ci est généralement caractérisé par la spectroscopie Raman, cette technique peut informer sur la qualité du film de graphène obtenu. D'où, les spectres Raman peuvent apporter des informations sur le nombre de couches par échantillon (monocouche, bicouche, multicouche), ainsi que les défauts qui peuvent avoir lieu au sein du film de graphène.

Le spectre Raman du graphène est identifié par des pics caractéristiques notés : 2D, G, D). Le pic D (1350 cm^{-1}) informe sur les défauts et le désordre dans la feuille du graphène. Le pic 2D (2700 cm^{-1}) nous renseigner sur le nombre et l'ordre de la feuille du graphène, le pic G (1580 cm^{-1}) caractérise la présence des hybridations sp^2 des atomes de carbone dans le plan du graphène. Dont, le ratio d'intensité du pic 2D sur le pic G, nous informe sur la qualité de la feuille du graphène. L'apparition d'un épaulement au niveau du pic G caractérise la brisure de la symétrie du graphène en ayant un graphène dopée (Ferrari, Meyer, Scardaci, Casiraghi, Lazzeri, Mauri, Piscanec, Jiang, Novoselov, Rothet Geim, 2006 ; Pimenta, Dresselhaus, Dresselhaus, Cancado, Jorioet Saito, 2007).

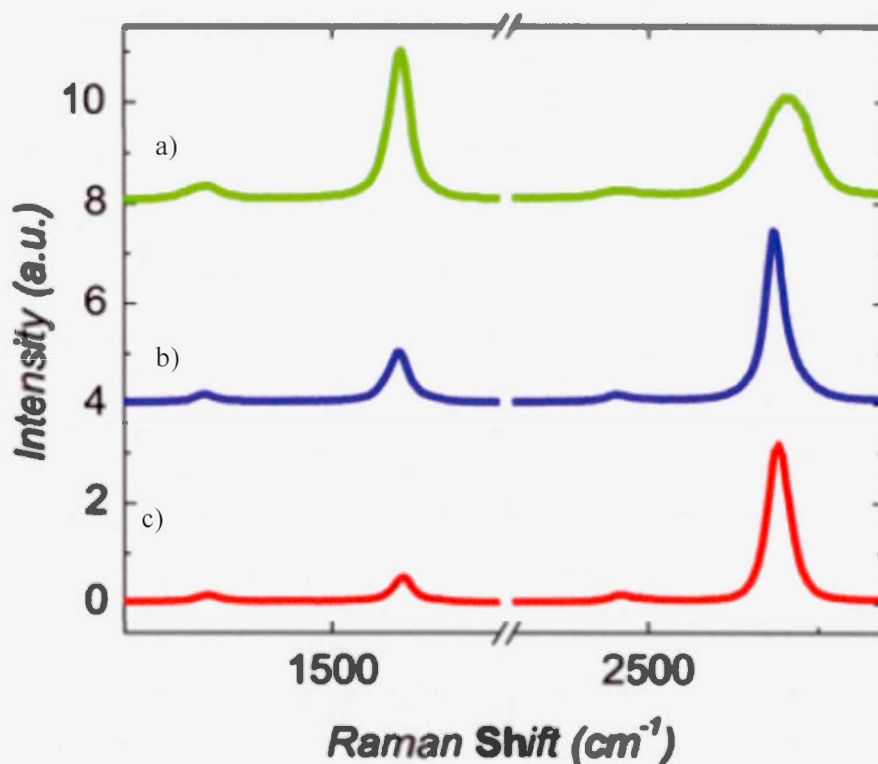


Figure 2.3 : Spectre Raman pour différentes couches de graphène (Malard, Pimenta, Dresselhaus et Dresselhaus, 2009)

La figure 2.3 représente les spectres typiques du graphène à différentes couches (monocouche, bicouche, tricouche, quadricouche), on distingue les pics caractéristiques du graphène 2D et G aux environs de 2700 et 1580 cm^{-1} respectivement. Une diminution régulière du pic 2D pour les spectres bicouches, tricouches et quatre couches au niveau de l'intensité comparativement à la monocouche du graphène. Ainsi que le même phénomène se produit inversement pour le pic G, ou ce dernier devient plus intense dans le cas de quatre couches comparé à la monocouche du graphène. De plus, ces spectres montrent l'absence du pic D, cela démontre la haute qualité des films obtenus ayant moins de défauts structuraux (Malard *et al.*, 2009 ; Wang, Y. y., Ni, Yu, Shen, Wang, Wu, Chen et Shen Wee, 2008).

2.2 La spectroscopie de photoélectron-X (XPS)

La spectroscopie photoélectron X (XPS) est une technique de caractérisation des surfaces. C'est une technique non destructive qui a l'habileté de donner des informations qualitative et quantitative. Elle permet d'identifier tous les éléments présents à la surface (à l'exception de l'hydrogène et l'hélium). Cette dernière est basée sur l'émission du photon, au moment d'irradiation par des photons X.

2.2.1 Principe de spectroscopie de photoélectron-X (XPS)

Le principe de la spectroscopie de photoélectron X consiste à mettre l'échantillon à analyser sous vide. Ensuite, ce dernier est irradié par des photons. La source des photons utilisée est dans la gamme des énergies des rayons X. Une fois que les atomes sont irradiés, ces derniers vont émettre des électrons (photoélectrons), ce processus est associé au transfert direct de l'énergie du photon à un électron de cœur. L'énergie des photoélectrons est reliée aux atomes et à l'environnement des molécules originales. Le nombre d'électrons émis sont reliés à la concentration des atomes dans l'échantillon et à l'intensité de la source lumineuse.

Le phénomène de la photoémission (excitation et émission) est un processus extrêmement rapide à l'ordre de 10^{-16} s. Ainsi il peut être décrit par l'équation de Einstein :

$$E_B = h\nu - KE \quad (2.1)$$

D'où, E_B est l'énergie de liaison, h la constante de Planck, ν c'est la fréquence et KE est l'énergie cinétique du photon (Vickermanet Gilmore, 2009).

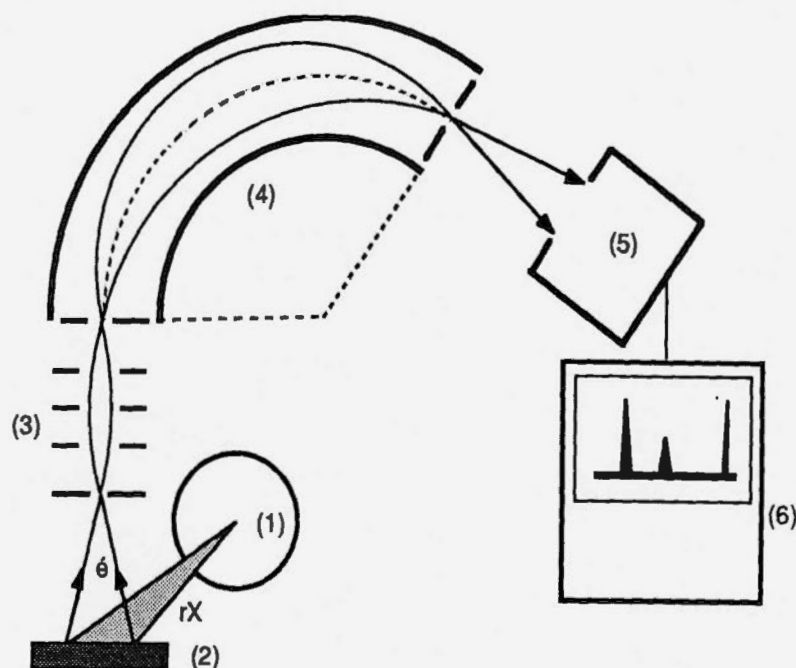


Figure 2.4 : La spectrométrie de photoélectrons X (Iramis)

La figure 2.4 représente le schéma de principe d'un ensemble de spectromètre de photoélectrons X. (1) Tube à rayons X ; (2) Échantillon ; (3) Système de focalisation électronique ; (4) Spectromètre ; (5) Détecteur à électrons (channeltron) ; (6) Système d'acquisition et de traitement des données.

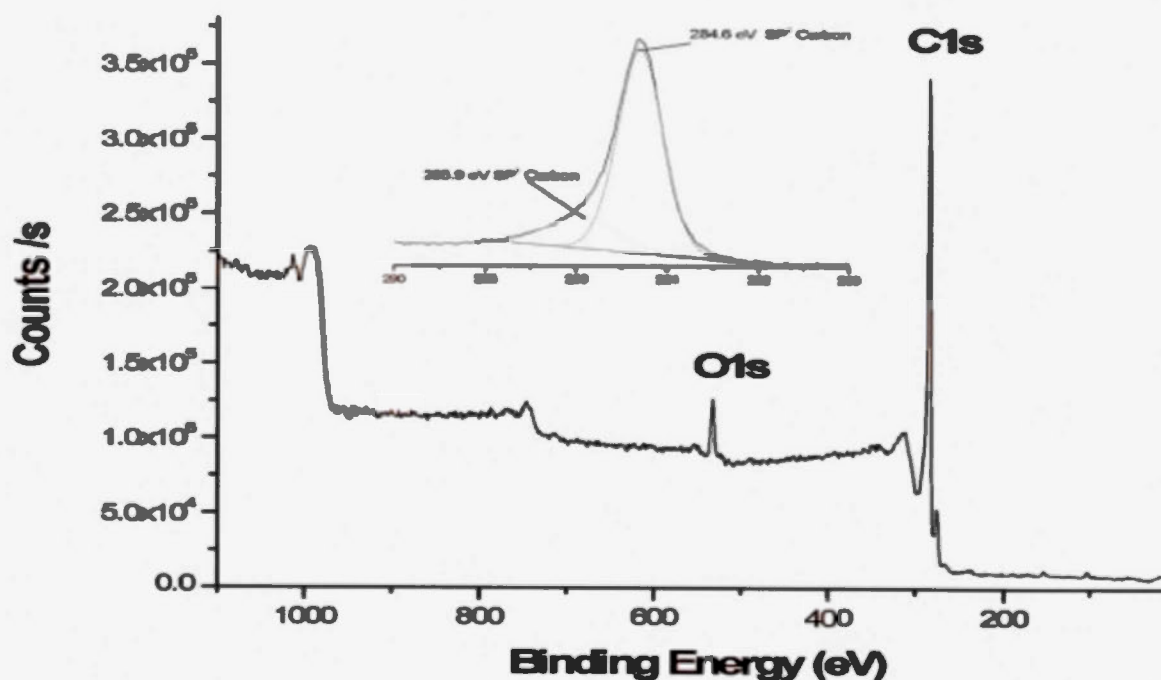


Figure 2.5 : Spectre de survol du graphène (Wang, X., You, Liu, Li, Wan, Li, Li, Xu, Tian, Yu, Xianget Cheng, 2009)

La figure (2.5) représente un spectre xps de survol typique du graphène. On peut distinguer directement à partir de ce dernier un pourcentage de 94,6% pour le carbone et 5,4% pour l'oxygène. Le pic à 533 eV est attribué à l'atome d'oxygène (O1s). Le pic 284,6 eV correspond à la liaison π^* des hybridations sp^2 des atomes de carbone (C1s) (Wang, X. *et al.*, 2009). Les analyses XPS ont été effectuées avant et après les mesures électrochimiques dans ce travail, afin de caractériser et comparer la qualité des films cuivre/graphène, et l'habilité du graphène à préserver ces derniers de la corrosion.

2.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) ou (SEM) pour *Scanning Electron Microscopy* a été proposé pour une première fois en 1938 par Ardenne et Max Knoll. Dans l'année 1942, la réalisation du premier microscope électronique à balayage a été par Zvorykine *et al.* aux États Unis. Cependant, la commercialisation de cette machine ne fut qu'en 1965. Le microscope électronique à balayage c'est une technique d'imagerie avec une haute résolution. Une résolution latérale de 3 à 10 nm et un agrandissement de 10000 à 40000.

Son principe se résume sur des interactions électrons-matière. L'échantillon analysé est balayé par un faisceau très fin d'électrons primaires, engendrant une diffusion de ces derniers d'une manière élastique et inélastique. Certains électrons sont diffusés d'une interaction élastique, celle-ci résulte de l'interaction des électrons avec le noyau de l'atome en enregistrant une faible perte d'énergie, ce sont les électrons rétrodiffusés. D'autre part, l'interaction inélastique est attribuée à la rencontre des électrons primaires avec les électrons de valence provoquant une éjection de ces derniers et une perte progressive d'énergie. Ce phénomène est connu sous le nom des électrons secondaires. De plus, il y'a d'autres interactions des électrons primaires avec l'atome qui donne un état excité pour cette dernière, ou la désexcitation permet l'émission des rayons X et des électrons Auger.

L'instrument (canon à électrons) fournit un faisceau très fin d'électrons, ces derniers vont balayer la surface observée progressivement. Ensuite, les détecteurs d'électrons spécifiques (rétrodiffusés, secondaire, absorbé...), complétés par des détecteurs de photons recueillent les réponses des signaux significatives lors du balayage en donnant des différentes images (Paqueton. Henriët Jacky, 2006).

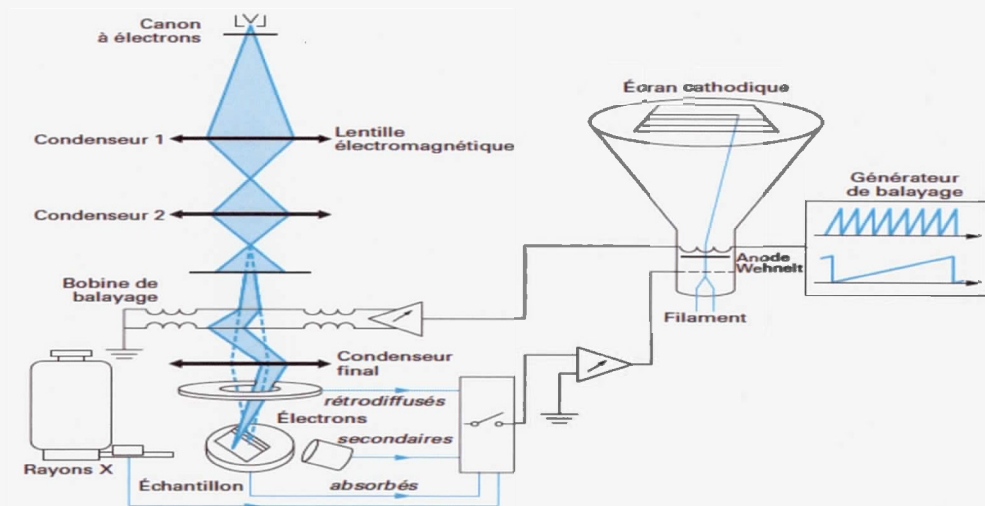


Figure 2.6 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (Paqueton. Henriet Jacky, 2006)

La figure 2.6 est un schéma typique d'un microscope électronique à balayage. Il est composé de plusieurs compartiments : une colonne d'électrons, une source d'électrons, un dispositif de potentiel, un ensemble de lentilles, un condensateur, diaphragme, système de balayage, dispositif de déflexion, porte-échantillon, détecteur d'électrons et un système de visualisation d'image (Paqueton. Henriet Jacky, 2006).

2.4 Microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique fait partie d'une grande famille d'instruments appelée les microscopes à sonde à balayage (SPM) (Giucondi.M, 2003). Il a été développé dans les années 80 à l'IBM Research-Zurich par Gerd Binig et Heinrich Rohrer. Un développement qui leur a valu le prix Nobel de physique en 1986 (Rivoal. J. Cet C, 2005). Son invention a permis d'éviter l'inconvénient causé par le microscope à effet tunnel (STM). En fait, STM analyse seulement les métaux conducteurs et semi-conducteurs tandis que l'AFM peut analyser n'importe quels échantillons (conducteurs, semi-conducteurs et les métaux isolants) à une échelle atomique.

Le microscope à force atomique (AFM) est une technique répondue dans la nanotechnologie et la plus utilisée dans l'imagerie topographique des surfaces. Celle-ci a été adaptée à différents environnements physiques incluant des conditions sous vide, les fluides, les changements de température et des champs magnétiques ainsi qu'à des applications chimiques et biologiques (Rivoal. J. Cet C, 2005). Son principe est basé sur la mesure des forces entre les atomes de la surface étudiée et celle de la pointe.

2.4.1 Principe du microscope à force atomique

Le principe de fonctionnement du microscope à force atomique est basé sur la détection des forces interatomiques, qui sont dues aux forces répulsives et attractives entre l'atome de la pointe et ceux de la surface (force Van der Waals, force capillaires, force magnétique et électrostatique). La pointe est fixée à l'extrémité d'un levier. De plus, elle est placée à une distance de quelques nanomètres de la surface étudiée, la position est ajustée par un piézo-électrique. La déflexion du cantilever est provoquée par le rapprochement pointe-surface.

De plus, elle est mesurée en positionnant un laser focalisé à l'extrémité du levier. Les faisceaux sont réfléchis sur un miroir, puis dirigés sur un photo-détecteur qui enregistre le signal lumineux. Les déplacements de la pointe selon (X, Y, Z) se font à l'aide d'une céramique piézo-électrique. Le balayage (X, Y) du plan de la surface peut atteindre les nanomètres ($140\text{ }\mu\text{m}$), la sensibilité en Z étant perpendiculaire à la surface est jusqu'à $3.7\text{ }\mu\text{m}$ (Zhu *et al.*, 2010).

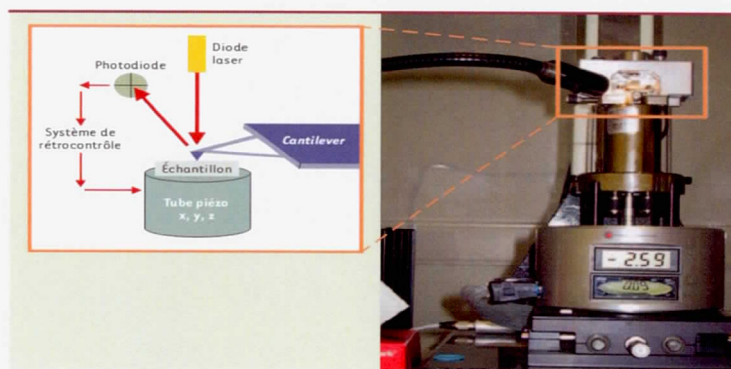


Figure 2.7 : Schéma descriptif du microscope à force atomique (Zhu *et al.*, 2010)

La figure 2.7 est un schéma caractéristique du principe du microscope à force atomique qui a été décrit précédemment dans la section (2.4.1).

2.5 La voltammétrie cyclique

De façon générale un système électrochimique est caractérisé par un modèle à trois dimensions en reliant le courant i , le potentiel E et le temps t .

En théorie, la voltammétrie cyclique peut déterminer différentes données tel que : les paramètres cinétiques, le mécanisme de transfert de charge, les coefficients de diffusion, le potentiel standard et la concentration des réactifs.

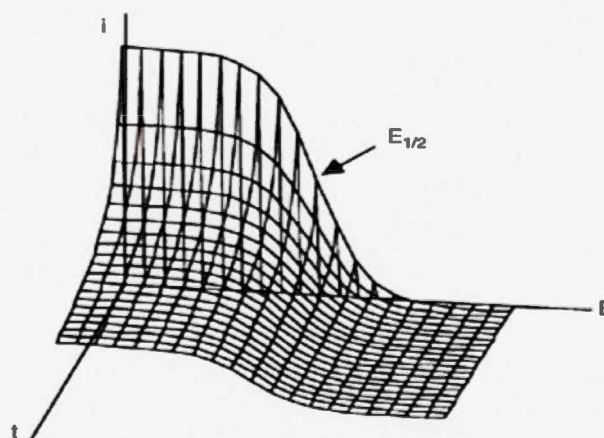


Figure 2.8 : Courant-potential-temps [$i(E, t)$] pour un système réversible (Bocarsly, 2002)

La figure (2.8) : est une représentation théorique tridimensionnelle de la fonction $i(E, t)$, courant, potentiel et temps, cette dernière indique une réaction idéale, réversible et un transfert de charge qui se produit au niveau de la surface d'une électrode. La demi-onde du potentiel est le potentiel redox du système, soumis à la condition que les réactifs et les produits ont le même coefficient de diffusion (Bocarsly, 2002).

En électrochimie, la voltammétrie cyclique est la technique la plus populaire. Elle est utilisée dans divers domaines de la chimie tant dans l'étude de la biosynthèse que dans la génération de radicaux libres en chimie organique; ou en ce qui concerne le secteur de l'inorganique, elle va aider à la compréhension des effets des ligands sur les potentiels d'oxydoréduction des atomes centraux dans des complexes multinucléaires. De plus, les informations apportées par cette technique vont jouer un rôle dans la recherche dirigée vers la conversion de l'énergie solaire, ou la catalyse enzymatique (Mabbott, 1983).

Elle est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation d'espèces présentes en solution.

Avec cette technique, un balayage cyclique du potentiel est effectué de manière à mesurer des courants cathodiques (dans le cas d'une réduction) ou anodiques (dans le cas inverse). Le potentiel appliqué sur l'électrode de travail est contrôlé versus une électrode de référence. La détermination de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention des figures appelées voltammogrammes (figure 2.10).

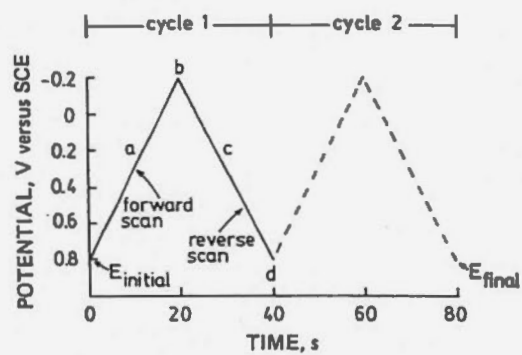


Figure 2.9 : Évolution du potentiel en fonction du temps $E=f(t)$, (Peter T. Kissinger et William R. Heineman, 1983)

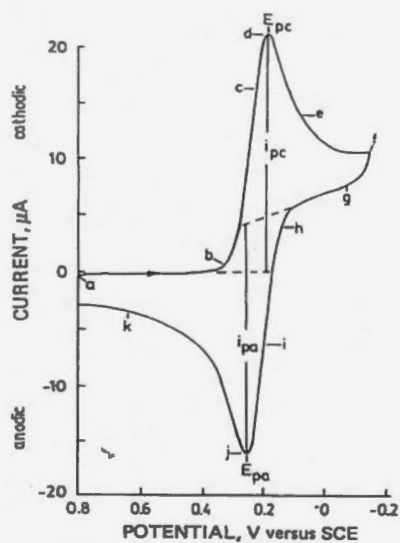


Figure 2.10 : Évolution du courant en fonction du potentiel $i=f(E)$, (Peter T. Kissinger et William R. Heineman, 1983)

Les caractéristiques d'un voltammogramme cyclique sont les pics des courants cathodiques et anodiques (i_{pa} et i_{pc}), ainsi que les deux potentiels (E_{pa}, E_{pc}). Ces paramètres peuvent être mesurés par extrapolation de la ligne de base comme il est montré sur la figure (2.10). Cette méthode n'est pas toujours fiable pour des systèmes plus complexes.

Les coordonnées (E_p, i_p) du pic de voltammétrie donnent des indications sur :

- La concentration des espèces
- Le mécanisme de la réaction électrochimique

La courbe enregistrée lors d'une expérience de voltammétrie cyclique présente l'allure d'un pic. Ainsi que l'observation d'un maximum est régie par une couche de diffusion pénétrant dans le volume de la solution (Mabbott, 1983).

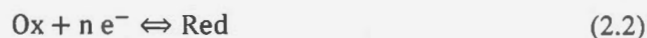
En effet, pour une valeur de potentiel E_p , pour laquelle le transfert de masse est maximal, l'intensité du courant évolue selon $t^{1/2}$ car le transfert de masse ne parvient plus à compenser la consommation de substance électroactive à la surface de l'électrode (Mabbott, 1983).

2.6 Différents systèmes électrochimiques de la voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est caractérisée par trois différents cas. Dans le présent paragraphe, nous rappellerons tout simplement les expressions donnant les courants en régime de diffusion pur dans les trois types cas possibles que nous pouvons rencontrer : systèmes réversible, irréversible et quasi-réversible.

2.6.1 Réaction réversible (système rapide)

Le mécanisme de transfert de charge est décrit par l'équation :



Dans ce processus, la concentration des produits ou des réactifs à la surface de l'électrode est donnée par la loi de Nernst qui est l'équilibre du temps de la réaction et la vitesse de balayage (Bocarsly, 2002).

La loi de Nernst est donnée par l'équation suivante :

$$E = E_R - (2.303) \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (2.3)$$

Où, E est le potentiel de l'électrode, E_R est le potentiel standard (Red et Ox) est la concentration des espèces d'oxydo-réduction, R est la constante des gaz parfaits, T la température, F constante de faraday et n est le nombre des électrons échangés.

Dans le cas d'un système rapide redox, la loi simplifiée de Nernst suffit à expliquer les différents phénomènes.

La réaction réversible a des coefficients de diffusion similaires pour les espèces oxydantes et réduites, de plus la hauteur des pics cathodique et anodique doit être identique, le pic courant i_p est donné par l'équation suivante (Bocarsly, 2002) :

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{2/3} ACD V^{1/2} \quad (2.4)$$

Où n est le nombre des électrons, A est la surface de l'électrode de travail en (cm^2), D est le coefficient de diffusion en (cm^2/s), v est la vitesse de balayage en (mV/s), et C est la concentration en (moles/cm^3).

La figure ci-dessous montre un voltamogramme cyclique idéal d'un mécanisme réversible.

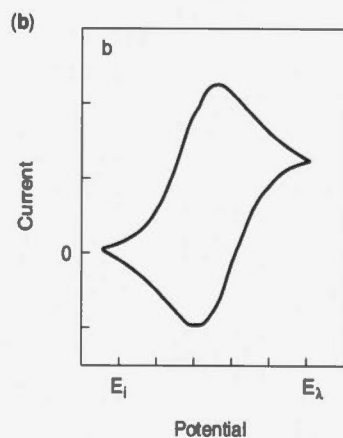


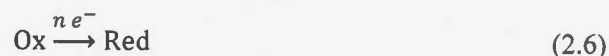
Figure 2.11 : Courbe courant (i)= f (potentiel(E)) (Bocarsly, 2002)

Ainsi pour un transfert de charge rapide à la surface de l'électrode de travail, le potentiel formel ($E^{0'}$) sera centré entre le potentiel anodique (E_{pa}) et le potentiel cathodique (E_{pc}) (Bocarsly, 2002).

$$E^{0'} = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \quad (2.5)$$

2.6.2 Réaction irréversible (système lent)

Une réaction irréversible est cinétiquement lente dans une seule direction, de même que le courant produit de transfert de charge est limité. On associe à cette réaction une constante de vitesse k et celle-ci dépend de la surtension (η), où (η) est la différence entre le potentiel redox du couple et le potentiel auquel la réaction est observée (Bocarsly, 2002).



Dans le cas d'un système lent, la relation de Butler-Volmer est utilisée afin de prendre en compte des vitesses réactionnelles à la surface des électrodes. Si le système est vraiment lent, on peut prendre l'approximation de Tafel. Après intégration nous obtenons l'équation suivante (Bardet & Faulkner, 2001) :

$$i = nFAC_0^* D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\alpha n_a F}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{2}} \chi(bt) \quad (2.7)$$

Où, i est la densité de courant en A/cm², n : le nombre d'électrons impliqués dans la réaction, F est la constante de Faraday, A est la surface en cm², D est le coefficient de diffusion en cm²/s, v est la vitesse de balayage en V/s et la concentration c_0 en mol/cm³, à 25°C, $\chi(\sigma.t)$ est une fonction de E .

Où, $\chi(bt)$ est une fonction tabulée pour différente $\phi(bt)$.

2.6.3 Système quasi-rapide

Dans le cas d'un système quasi-rapide, la relation inverse n'est pas négligée. Donc, nous prendrons en compte la relation de Butler-Volmer complète. Dans ce cas, la densité du courant est donnée par la relation (Bardet & Faulkner, 2001) :

$$i = nFAC_0^* D^{\frac{1}{2}} \left(\frac{nF}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \psi(E) v^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

Où ψ est une fonction tabulée pour différentes valeurs de $(E - E_{1/2})$.

Ce système peut apparaître réversible ou irréversible, cela dépend de la vitesse de balayage effectuée. Pour des vitesses de balayage suffisamment grandes, le transfert de charge à l'interface sera limité et le système apparaît irréversible. À une vitesse plus petite, le temps de réponse du système permettra de contrôler les concentrations à l'interface et le système sera réversible ; l'équation de Nernst est alors valide (Bocarsly, 2002).

CHAPITRE III

ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DU CUIVRE ET CUIVRE / GRAPHÈNE CONTRE LA CORROSION

INTRODUCTION

Le graphène est un matériau qui connaît un grand essor depuis ces dernières années. Doté de propriétés physiques et mécaniques intéressantes, il se présente comme un bon candidat pour le revêtement de certains métaux. Dans ce projet nous avons démontré par voie électrochimique que le graphène protège le cuivre contre la corrosion en milieu aqueux.

Dernièrement, les revêtements de carbone ont été utilisés dans de nombreux processus de fabrication. Par exemple des revêtements de films de carbone inertes chimiquement, leurs mécaniquement stable et d'une l'imperméabilité aux gaz et aux liquides, ont augmenté la durée de vie de ces matériaux.

Les chercheurs ont largement étudié le comportement de revêtements de films de carbone en démontrant que cette couche protectrice sous sa forme amorphe, carbone diamant ou encore carbone hydrogéné (appelé aussi carbone de type diamant) peut diminuer d'une manière significative le coefficient de friction aussi bien que la résistance à des températures élevées (Donnet et Erdemir, 2004).

Le graphène est un matériau bidimensionnel composé d'une couche monoatomique de carbone hybridé- sp^2 . La croissance du graphène a été réalisée avec succès par CVD sur de nombreux substrats métalliques, dont le cuivre. L'efficacité du revêtement est liée au rapport d'hybridation (sp^3/sp^2) des liaisons carbone-carbone et au fonctionnement du processus de revêtement. Dans le cas des surfaces lisses, le revêtement de composantes dans de nombreux champs d'applications est hautement souhaitable tel que l'optique électronique et le revêtement des biomatériaux (Donnet et Erdemir, 2004).

Dans notre cas, la couche de carbone couvre toute la surface métallique, en considérant que le graphène est imperméable (Bunch, Verbridge, Alden, van der Zande, Parpia, Craighead et McEuen, 2008), optiquement transparent et conducteur (Nair, Blake, Grigorenko, Novoselov, Booth, Stauber, Peres et Geim, 2008) avec la particularité d'une grande stabilité thermique et chimique. De plus, le contact qui relie la couche de carbone et le métal (cuivre) est considéré comme une physisorption (Bertoni, Calmels, Altibelliet Serin, 2005 ; Gamo, Nagashima, Wakabayashi, Terai et Oshima, 1997 ; Giovannetti, Khomyakov, Brocks, Karpan, van den Brink et Kelly, 2008 ; Qi, Hector Jr, Ooi et Adams, 2005). Ce contact carbone-cuivre ne devrait pas générer de changement physico-chimique significatif pour le métal.

Dernièrement, des films de graphène déposés sur le cuivre et un alliage cuivre /nickel par CVD ont été utilisés pour éviter la formation d'oxyde dans l'air ou en présence du peroxyde d'hydrogène (Chen, Brown, Levendorf, Cai, Ju, Edgeworth, Li, Magnuson, Velamakanni, Piner, Kang, Parket Ruoff, 2011). Récemment, Dhiraj Prasai *et al.*, ont démontrés qu'une monocouche ainsi qu'une multicouche de graphène peuvent servir comme inhibiteur pour la corrosion (Prasai, Tuberquia, Harl, Jenningset Bolotin, 2012). Dans ce sens, nous pensons que le graphène pourrait jouer un rôle protecteur pour certains matériaux, dont le cuivre qui est le métal choisi pour le présent travail afin d'étudier la corrosion de ce dernier dans différents milieux.

3.1 Comparaison entre graphène sur cuivre et graphène sur nickel

La croissance du graphène est réalisée sur un métal représentant le catalyseur choisi (cuivre ou nickel) par la déposition chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition) (CVD) à une température de 1000 °C et en utilisant le méthane comme source de carbone.

Une feuille de graphène de haute qualité est obtenue pour le nickel et le cuivre. Le processus de la croissance du graphène est identique pour les deux métaux, la différence repose sur le temps d'exposition. La croissance du film graphène/nickel est inférieure à celui du graphène/cuivre. Ceci est attribué à la plus grande réactivité du nickel. Cependant, on obtient une grande qualité de feuilles du graphène en utilisant le cuivre comme catalyseur. Cela est dû à la grande solubilité du carbone sur le cuivre, ce qui donne des films continus. De plus, le film graphène/nickel obtenu consiste en multi-feuillet comparativement au film graphène/cuivre, dont ce dernier représente une feuille monoatomique de carbone (Congqin. M, Chiran. Z, Owen. Let Ya-hong. X, 2011).

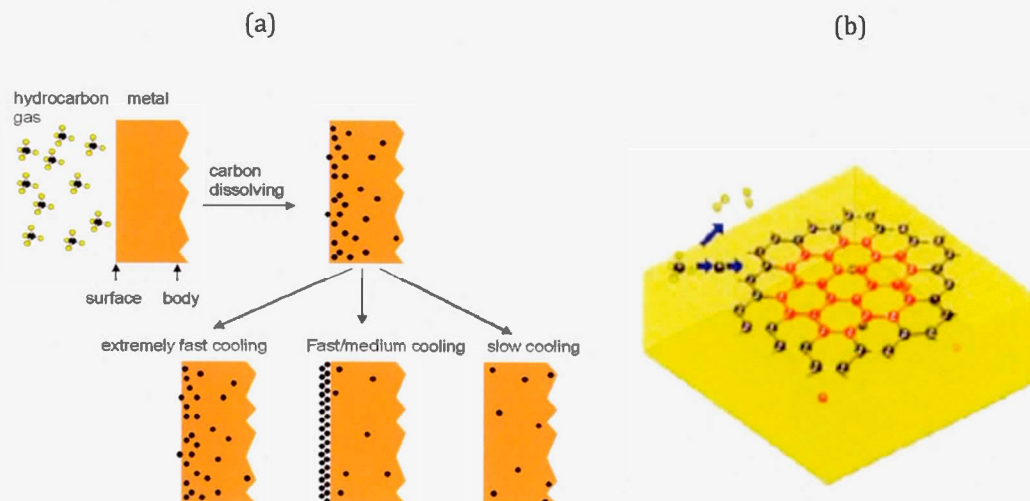


Figure 3.1 : Schéma représentatif ; a) le processus de ségrégation du carbone sur le nickel (Qingkai Yu, Jie Lian, Sujitra Siriponglert, Hao Li, Yong P. Chenet Pei, 2008) et b) adsorption du carbone à la surface du cuivre (Li, Cai, Colomboet Ruoff, 2009c)

La figure (3.1) représente le processus de formation du graphène sur le nickel et le cuivre. La figure 3.1a représente la croissance du graphène sur nickel à différents temps de refroidissement. Le refroidissement rapide conduit à une précipitation pauvre en atome de carbone. Un refroidissement moyen conduit au film du graphène, car le temps est suffisant pour que les atomes de carbone précipitent à la surface du nickel. En ce qui concerne le refroidissement lent, rien ne se forme à la surface, cela est associé à la diffusion des atomes de carbone dans le solide. La figure 3.1b représente l'adsorption du graphène à la surface du cuivre. Li *et al.*, ont suggéré que la croissance de graphène sur nickel (Ni) est un mécanisme de dissolution et de précipitation des atomes de carbone. Tandis que la croissance de graphène sur cuivre est un processus de surface (Li *et al.*, 2009c ; Qingkai Yu *et al.*, 2008).

3.2 Les différents précurseurs utilisés pour la croissance du graphène

Il est connu dans la littérature que la source de carbone pour la formation de graphène est le méthane (CH_4). Cependant, plusieurs chercheurs se sont orientés vers d'autres précurseurs. L'éthane et le propane, ont été utilisés récemment afin de démontrer que l'obtention du graphène peut être réalisée à l'aide des gaz différents que le méthane (Wassei, 2012)

De plus, il y a eu l'utilisation des initiateurs à base de solide et liquide. Pour le présent travail, les précurseurs liquide utilisés sont les alcools (méthanol, éthanol et propanol). L'exploitation de ces derniers permet la production d'un large film de graphène sur cuivre (Guermoune *et al.*, 2011). À cet effet, Xiaochen Dong *et al.*, ont démontré aussi que le graphène peut être produit à partir de l'éthanol et du pentane comme source liquide (Dong, Wang, Fang, Su, Chen, Li, Huanget Chen, 2011).

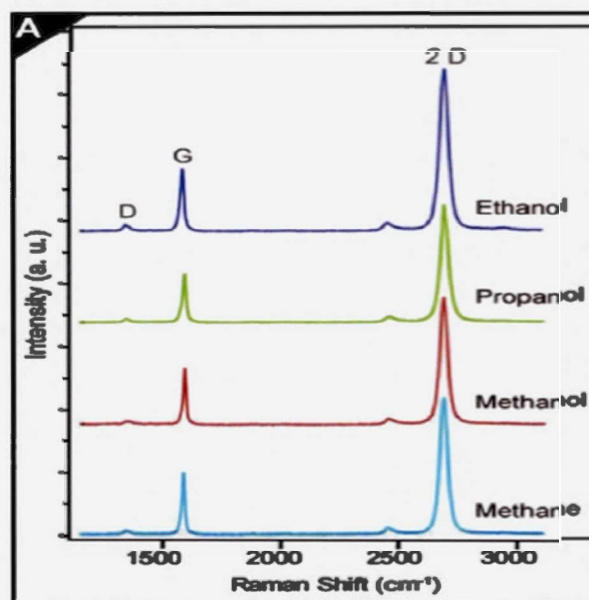


Figure 3.2 : Spectres Raman des films de graphène transféré sur SiO_2/Si à partir du méthanol, éthanol et propanol et le méthane (Guermoune *et al.*, 2011).

On constate d'après la figure 3.2 que les spectres Raman des films de graphène à partir des alcools ne présentent aucunes différences comparativement au spectre Raman du film de graphène issu du méthane. En effet, c'est une signature confirmant que le graphène obtenu à partir des alcools est de haute qualité (Guermoune *et al.*, 2011).

La croissance du graphène peut être aussi obtenue à l'aide d'une source solide telle que poly-méthyl méthacrylate (PMMA), le fluorène ($C_{13}H_{10}$) et le saccharose (sucre de table $C_{12}H_{22}O_{11}$). Le graphène synthétisé sur des films de cuivre à partir de ces sources est caractérisé par la production d'une monofeuille de carbone d'une grande qualité structurale (Sun, Yan, Yao, Beitler, Zhu et Tour, 2010).

3.3 Synthèse du graphène par la déposition chimique en phase vapeur (CVD)

3.3.1 Le processus de la déposition chimique en phase vapeur (CVD)

3.3.1.1 L'installation CVD

Le système CVD se compose des parties suivantes : la fournaise, système de vide (pompe primaire et une pompe à diffusion), un système d'introduction (des gaz, dont le CH_4 , ou des liquides comme le méthanol, l'éthanol ou le propanol) et d'un gaz réducteur, dans notre cas nous utilisons l'hydrogène (H_2) comme gaz réducteur.

La fournaise est un dispositif qui permet d'atteindre une température allant jusqu'à 1100 °C, celle-ci est contrôlée par un microcontrôleur. Le tube de quartz contenant l'échantillon est disposé à l'intérieur de cette dernière.

Le système à vide est consisté d'une pompe primaire qui est utilisée pour produire un vide primaire; ensuite ce dernier va être poussé vers un vide plus élevé en utilisant la pompe à diffusion. Ces deux pompes permettent de contrôler la pression du système. À la fin, le système de gaz (CH_4 , H_2) qui est contrôlé par un débitmètre massique.

La figure (3.3) représente un système typique de la déposition en phase vapeur (CVD)

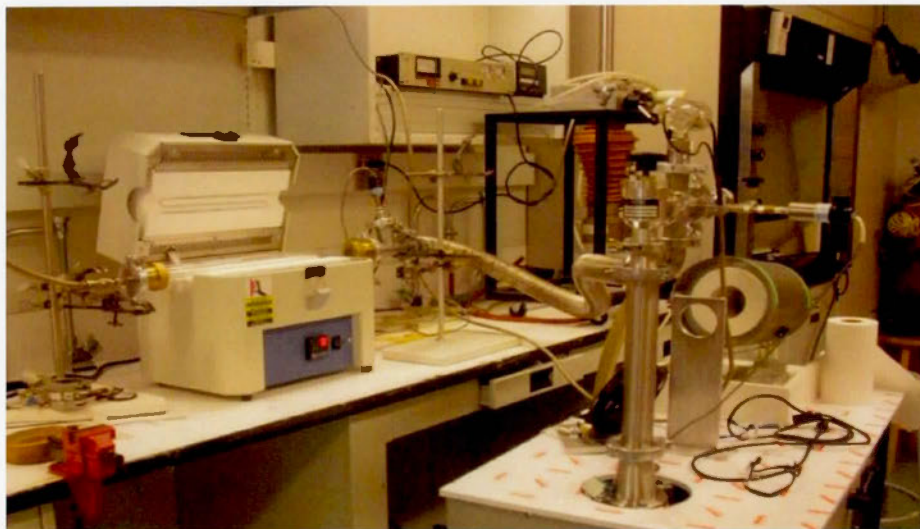


Figure 3.3 : Système CVD

3.3.1.2 La procédure de la croissance du graphène sur cuivre

Premièrement, on procède au prétraitement du tube de quartz et le cuivre. Le tube de quartz est nettoyé par l'acide nitrique et un chauffage pendant quelques minutes, afin de réduire le taux de contamination. Ensuite, le traitement du cuivre (25 μm d'épaisseur) est réalisé en quatre étapes : Le chauffage du cuivre dans l'acide acétique pendant 5 min, après une ultrasonication, un bain d'eau (10 min), l'acétone (10 min), iso-propanol IPA (10 min) et en dernier le séchage à l'aide de l'azote (N_2). Une fois que le processus de traitement est réalisé, passant à la croissance en introduisant 2 sccm de l'hydrogène H_2 (g) sous un chauffage de 1000 $^{\circ}\text{C}$ et une pression de 40 mTorr. La température est maintenue au moment

de l'injection de 35 sccm de méthane CH_4 (g), à une pression de 500 mTorr. Après l'exposition à la source de carbone (CH_4) un refroidissement est réalisé.

Ceci est variable entre 300 °C/min jusqu'à 40 °C/min. La figure (3.14) représente un diagramme explicatif des différents paramètres (température, pression et les flux de gaz), utilisé lors de la croissance du graphène (Li, Cai, An, Kim, Nah, Yang, Piner, Velamakanni, Jung, Tutuc, Banerjee, Colombo et Ruoff, 2009b).

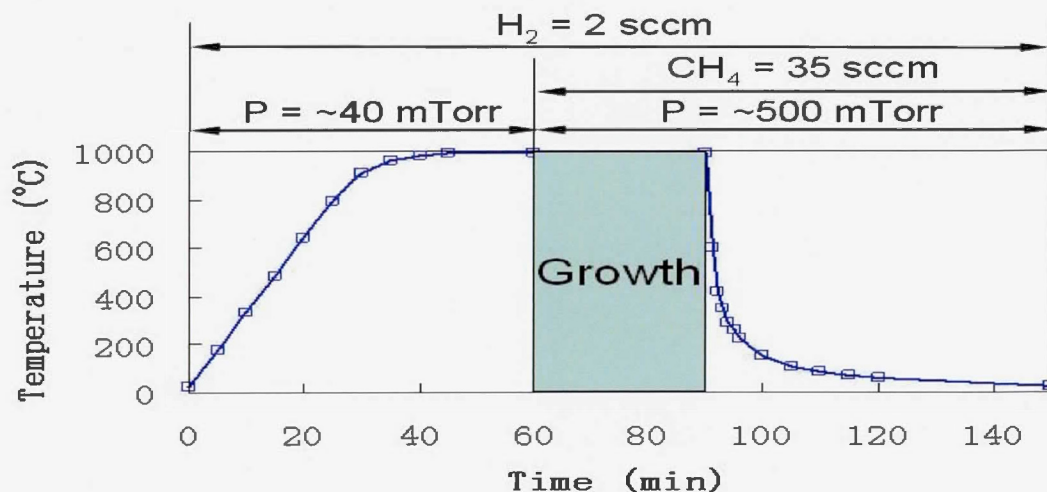


Figure 3.4 : Diagramme illustrant les paramètres de croissance du graphène (Li *et al.*, 2009b)

Un modèle de la nucléation du graphène et sa croissance sont schématisés dans la figure (3.5). Les trois étapes de la procédure de la croissance par CVD sont : a) formation d'un oxyde de cuivre. b) L'exposition de celle-ci à un mélange de gaz (H_2/CH_4) à 1000 °C, l'hydrogène servant à réduire l'oxyde. Ce schéma montre le début de la nucléation des îles de graphène sur cuivre. c) la formation du graphène.

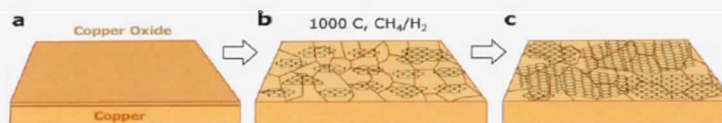


Figure 3.5: Schéma représentant des étapes principales de la croissance du graphène sur cuivre par CVD

Tableau 3.1: Conditions utilisées lors de la croissance du graphène sur cuivre par la méthode de la déposition chimique en phase vapeur (CVD) (Mattevi, Kimet Chhowalla, 2011).

Pression (Torr) de croissance	Température du pré-chauffage (°C)	Flux de H ₂ /CH ₄ (sccm), temps de croissance et ratio de refroidissement	Température (°C)	L'épaisseur du cuivre	Nombre couche du graphène
11	1000 °C, H ₂ (50-200 sccm, 2 Torr, 40 °C/min)	0.23 (10 min-20 min, ratio refroidissement 20 °C/min feux de gaz)	1000	25 µm	1
50	900 °C, 2.30 min H ₂ 10 Torr	10/40 Torr (10 min, ratio refroidissement 10 °C/s) CH ₄ 99.999%	850-900	50 µm	Multicouche
760	30 min, 1000 °C He 1000 sccm+H ₂ 50 sccm	15 :50 :1000 sccm (H ₂ :CH ₄ :He)(5 min, ratio refroidissement, He 10 °C/s)	1000	700 nm	1,2
0.39	Ar (20 sccm, 0.41Torr 12 min), H ₂ (20 sccm, 0.3 Torr 1.25 min et 766 °C)	5 (10 min)-60 min, refroidissement Ar 80 sccm 1Torr)	800	206 nm	1,2,3

3.3.2 Résultats et caractérisation du graphène

Nous avons rappelé ci-dessus le principe de la croissance du graphène par CVD, ainsi que la procédure utilisée. Une fois que notre échantillon (graphène/cuivre) est produit en utilisant le méthane comme source de carbone, la qualité de ce dernier est qualifiée par les techniques de caractérisation (Raman, XPS, MEB, AFM) décrites au chapitre deux.

3.3.2.1 spectroscopie Raman

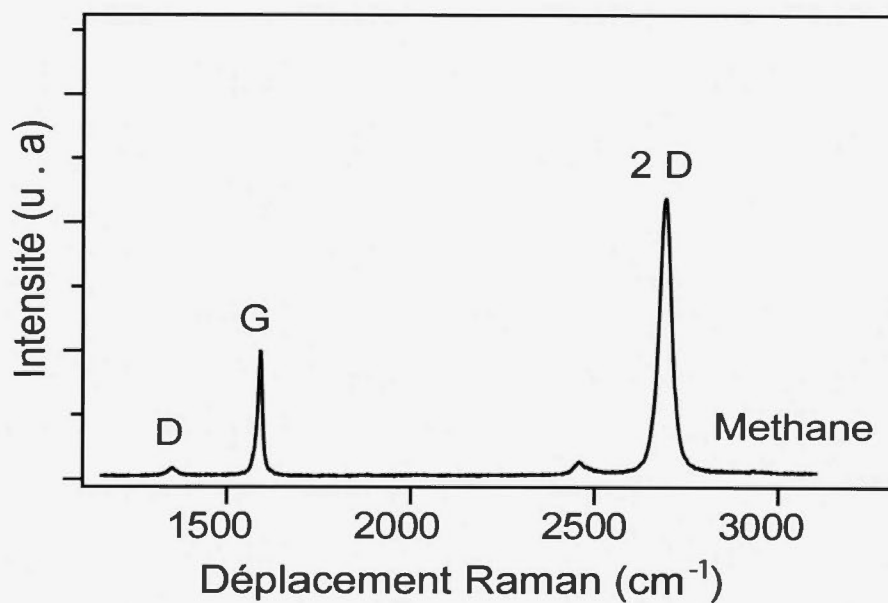


Figure 3.6 : Spectroscopie Raman sur graphène/cuivre à partir du méthane

La spectroscopie Raman figure (3. 6) montre les pics caractéristiques du carbone, dont le pic 2D est deux fois plus intense que le pic G. Ce rapport d'intensité est une empreinte de la présence d'un monocouche du graphène. D'autre part, le pic D représentant la défectuosité due à la présence du carbone sp^3 montre une faible intensité, confirmant la haute qualité de notre graphène (Guermoune *et al.*, 2011).

3.3.2.2 Spectroscopie de photoélectrons des rayons-X (XPS)

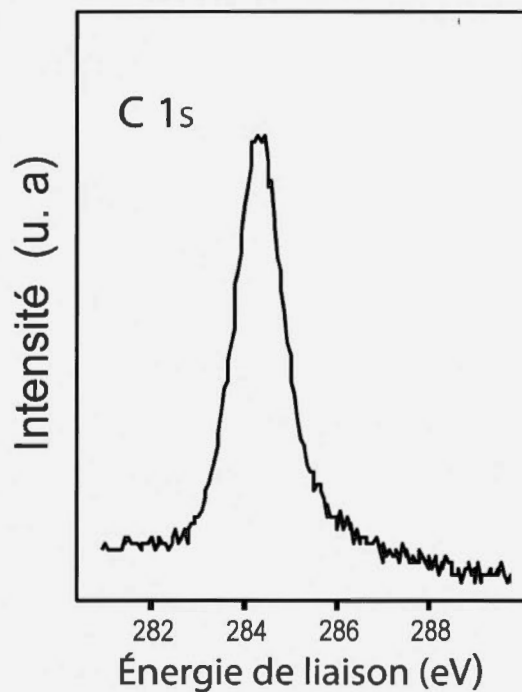


Figure 3.7 : Spectre de photoélectrons des rayons X du graphène/cuivre à partir du précurseur méthane par CVD.

En plus, de la spectroscopie Raman, des analyses par spectroscopie de photoélectrons des rayons X (XPS) ont été réalisées sur nos échantillons afin de déterminer la composition élémentaire du graphène. La figure (3. 7) montre la bande 1s C (carbone) du graphène à partir du méthane, cette dernière représente un seul pic à 284,5 (eV). De plus, aucune présence d'épaule n'est remarquée aux environs de 286-287 (eV), ce qui indique la symétrie de la maille du graphène (Guermoune *et al.*, 2011).

3.3.2.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

Les images MEB à différentes résolutions (50, 20 et 10 μm) de la figure 3.8 sont obtenues pour l'échantillon du graphène/cuivre. Les grains de cuivre sont clairement visibles. On constate à partir de ces figures des lignes traversant les feuilles du graphène. Ces lignes sont causées par la différence des coefficients de dilatation thermique entre le graphène et le cuivre et cette particularité révèle la continuité du film du graphène. Le microscope électronique à balayage montre une bonne homogénéité et uniformité du graphène. Ces résultats sont conformes avec la spectroscopie Raman et XPS.

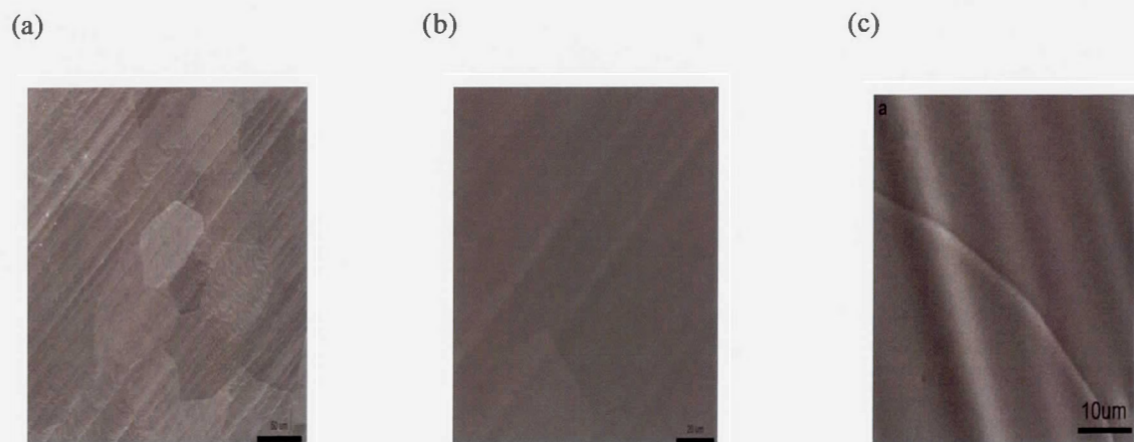


Figure 3.8 : Microscope électronique à balayage (MEB) du graphène/cuivre à partir du méthane à différentes résolutions : (a) 50 μm , (b) 20 μm , (c) 10 μm

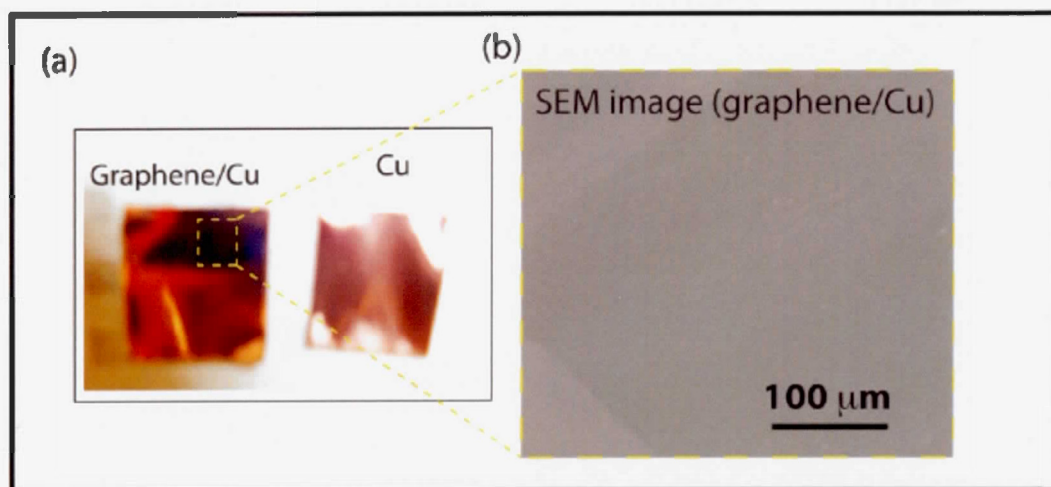


Figure 3.9 : a) Photographie du cuivre avec graphène et cuivre sans graphène, b) image MEB du cuivre/graphène

La différence entre le cuivre avec graphène et un cuivre sans graphène est observée par le contraste de couleur entre les deux échantillons. Le cuivre en présence du graphène montre une brillance, ainsi qu'une surface plus lisse comparativement avec cuivre seul (Li *et al.*, 2009b).

3.3.2.4 Microscope à force atomique

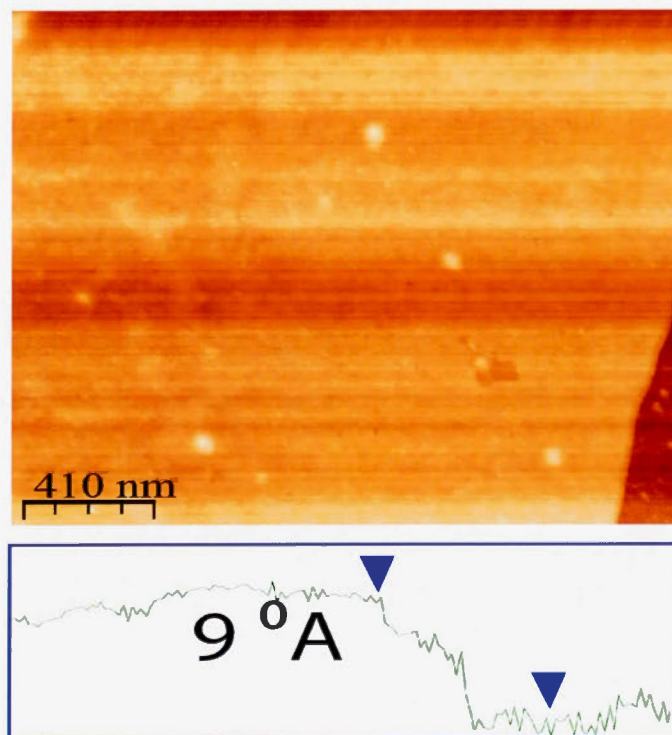


Figure 3.10 : Image AFM du graphène sur SiO₂/Si

La figure 3.10 représente la caractérisation par microscope à force atomique (AFM) du graphène sur SiO₂ le processus de transfert du graphène sur SiO₂ est décrit dans la section (4.1.2) chapitre 4. L'épaisseur du film est déterminée à partir de la topographie enregistrée ci-dessus, dont celle-ci est évaluée de l'ordre de 9 à 11 Å. Ceci indique que le graphène obtenu est une feuille de carbone monoatomique (Guermoune *et al.*, 2011).

3.4 Caractérisation électrochimique

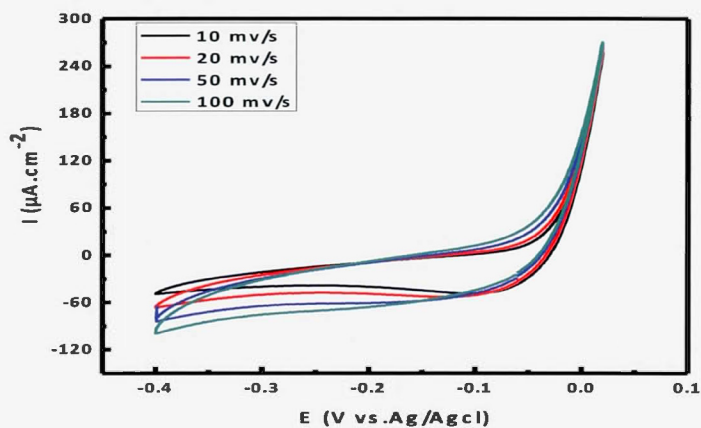
Une fois que la croissance du graphène sur un polycristal de cuivre par CVD a été réalisée, le cuivre et le cuivre/graphène ont été utilisés comme électrode de travail.

Les expériences ont été réalisées par la voie électrochimique dans divers électrolytes à base d'eau nanopure et de produits chimiques de qualité analytique, en variant les électrolytes entre pH=2.5 et pH=12. L'oxydation du cuivre et du cuivre/graphène par la voltammétrie cyclique a été effectuée en utilisant un potentiostat, les mesures sont réalisées avec un système de trois électrodes. L'électrode de travail est constituée du cuivre ou du cuivre/graphène avec une surface de $1.5 \times 2 \text{ cm}^2$; la contre électrode est une feuille de platine et les électrodes de référence utilisées sont soit : Ag/AgCl saturée avec 1M de KCl ou Hg/HgO saturée avec 1M de NaOH. Toutes les solutions ont été dégazées à l'aide de l'azote pendant 10 min avant les mesures.

3.4.1 Études électrochimiques du cuivre et cuivre/graphène dans différents milieux électrolytique

L'analyse par voltammétrie cyclique a permis d'étudier le comportement des électrodes de travail cuivre et cuivre/graphène à des vitesses de balayages différentes (10, 20, 50 et 100 mV/s). Ces électrodes ont été utilisées dans diverses solutions électrolytiques avec des pH soit acide ou basique. La comparaison des voltamogrammes illustrés ci-dessous du cuivre seul et cuivre en présence du graphène à pH=2.5 indique un courant deux fois plus élevé pour un cuivre seul comparativement à un cuivre protégé figure (3.11). Ceci est attribué à l'habilité du graphène à préserver la surface du cuivre de la corrosion.

a)



b)

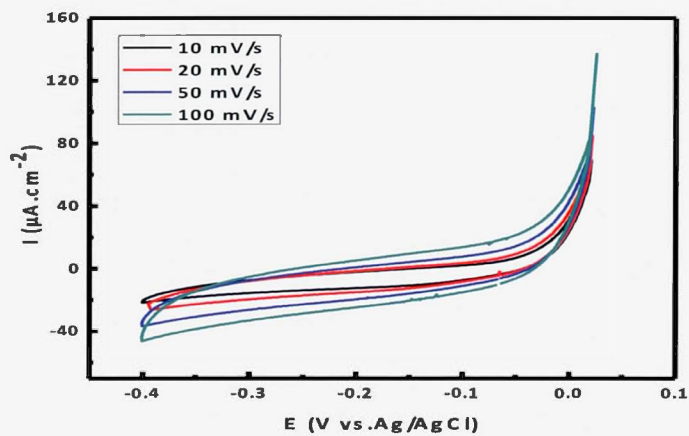


Figure 3.11 : Voltamogrammes cycliques à différentes vitesses de balayages dans un électrolyte contenant 0.01M de KCl; 0.1M $\text{CH}_3\text{Na}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 0.1M $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ à $\text{pH} = 2.5$;

a) cuivre seul, b) cuivre/graphène.

Ensuite, des voltammogrammes de cuivre et cuivre/graphène ont été superposés afin de discuter de l'habilité apporter par le graphène à préserver la surface du cuivre de l'oxydation.

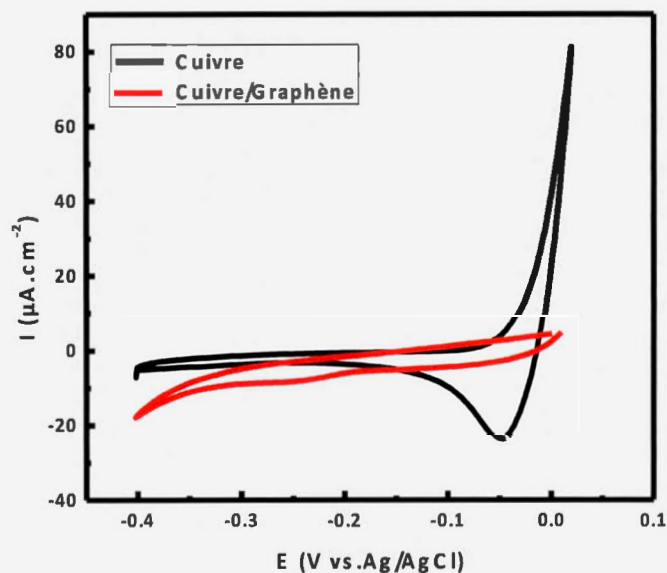
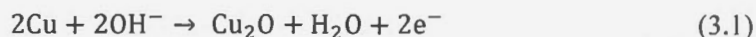


Figure 3.12 : Voltammogrammes cycliques du cuivre et cuivre/graphène dans un électrolyte contenant 0.01M de KCl; 0.1M $\text{CH}_4\text{Na}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 0.1M $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ à une vitesse de 20 mV/s et un pH=2.5

Les films cuivre et cuivre/graphène ont été étudiés dans différentes solutions électrolytiques. La figure (3.12) représente le comportement du cuivre dans une solution à pH=2.5 contenant 0.01M de chlorure de potassium KCl; 0.1M de tartrate de sodium $\text{CH}_4\text{Na}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 0.1M d'acide tartrique $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. On distingue des pics d'oxydo-réduction pour le cuivre en appliquant un potentiel entre -400 mV jusqu'à 20 mV. L'apparition du pic

anodique commence à -0.05 mV. Ce dernier représente l'oxydation du cuivre en oxyde cuivreux Cu_2O . La formation de la cuprite est donnée par la réaction d'oxydation équation (3.1).



Le voltammogramme présent dans la figure 3.12, montre en plus de l'oxydation du cuivre une allure de pic fortement intense. Cette intensité peut être associée à la présence des ions Cl^- provenant de l'électrolyte support. Le comportement complexe du cuivre en présence des ions de chlorure (Cl^-) a été déjà décrit dans la littérature (Mekhalif, Sinapi, Laffineuret Delhalle, 2001). Le balayage inverse donne un pic cathodique à -50 mV. Ce dernier indique la réduction du Cu_2O en Cu (voir réaction de réduction équation (3.2)). D'autre part, la réponse du cuivre enrobé par le graphène a été étudiée dans le même milieu électrolytique (figure (3.12)). En comparant les deux voltammogrammes cuivre et cuivre/graphène, nous remarquons à partir de celle-ci que les pics d'oxydoréduction présentent pour le cuivre seul sont absents pour le cuivre recouvert du graphène. Cela signifie que le graphène préserve la surface du cuivre de l'oxydation dans un milieu acide.

Le deuxième milieu étudié est le milieu alcalin, qui a été effectué à différents pH (8, 11 et 12). L'effet d'oxydation du cuivre à pH=8 est observé dans la figure (3.13). Les électrodes de travail étudiées ont été immergées dans une solution contenant 0.01M de chlorure de potassium KCl; 0.025M de borate de sodium $\text{B}_4\text{Na}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et 0.1M d'acide borique H_3BO_3 à une vitesse de balayage de 20mV/s dans une gamme de potentiel entre -400 mV et 20 mV. Le votammogramme obtenu du cuivre montre un pic à -150 mV constituant l'oxydation du cuivre en oxyde cuivreux (Cu_2O). Le balayage inverse donne naissance à un pic cathodique à -200 mV; ce dernier est attribué à la réduction du Cu_2O en Cu (voir les réactions d'oxydoréductions (3.1) et (3.2)). Le cas du cuivre couvert par le graphène montre

la disparition des pics d'oxydation et de la réduction présente pour le cuivre. L'absence de ces derniers révèle que le graphène bloque la réaction d'oxydation du cuivre dans cette solution.

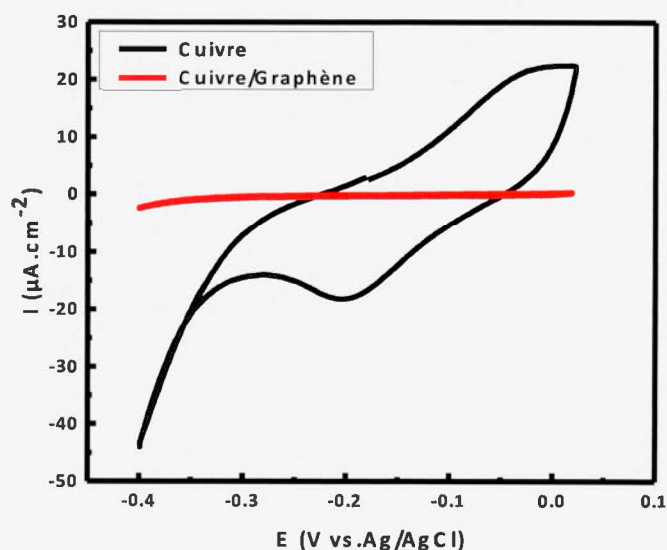


Figure 3.13 : Voltammogrammes cycliques du cuivre et cuivre/graphène dans un électrolyte contenant 0.01M KCl; 0.025M de $B_4Na_2O_7 \cdot 10H_2O$ et 0.1M H_3BO_3 , avec une vitesse de 20 mV/s à pH=8

La figure (3.14) étudie le comportement du cuivre et cuivre/graphène dans une solution à 0.01M de l'hydroxyde de sodium NaOH et 0.5M de chlorure de sodium NaCl à un pH basique égal à 11; montrant l'apparition du pic qui représente l'oxydation du cuivre en Cu_2O à 10 mV. Le signal inverse à -125 mV correspond à la réduction du Cu_2O formé durant l'oxydation de cuivre (Cu). La présence du graphène montre un blocage total de l'oxydation

du cuivre. Ceci est traduit par la disparition des pics typiques de l'oxydation du Cu en Cu_2O et de la réduction Cu_2O en Cu.

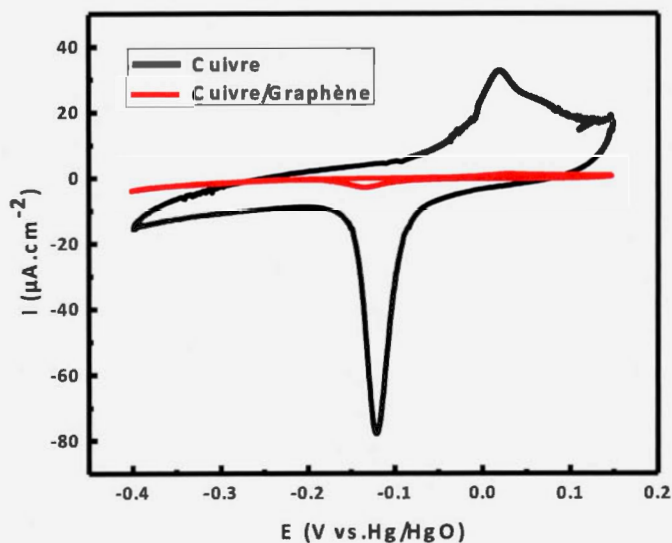


Figure 3.14 : Voltammogrammes cycliques du cuivre et cuivre/graphène dans un électrolyte contenant 0.01M de NaOH et 0.5M de NaCl à pH=11

Les voltammogrammes présentés dans la figure (3.15) sont effectués dans un électrolyte contenant 0.01M de l'hydroxyde de sodium NaOH. Le comportement du cuivre nu représente le phénomène d'oxydation et de la réduction du Cu en Cu_2O ; ceci est accompagné par un pic anodique à 10 mV et un pic cathodique à -150 mV. Comparativement au voltammogramme du cuivre/graphène dont le phénomène d'oxydoréduction est bloqué par la présence du graphène. En se basant sur ces résultats, nous pouvons définir le graphène comme étant une couche inhibitrice qui empêche la surface du cuivre de réagir avec différentes solutions électrolytiques.

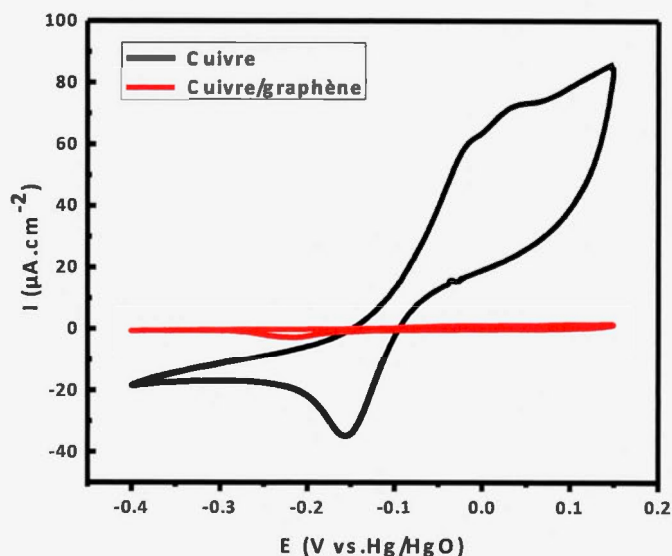
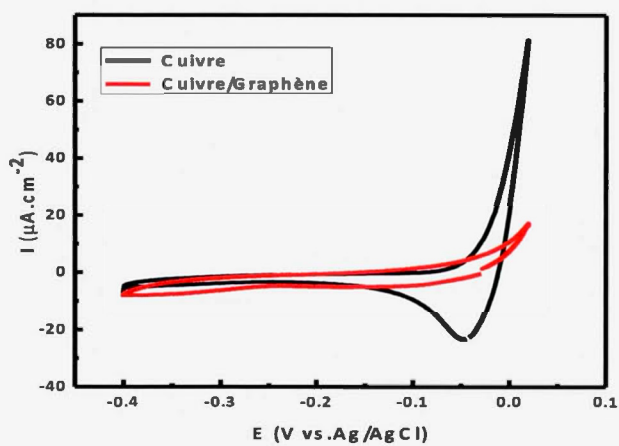


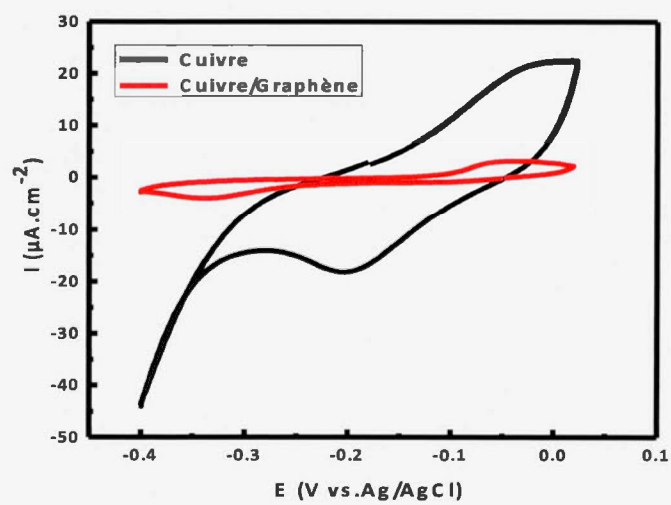
Figure 3.15 : Voltammogrammes cycliques du cuivre et cuivre/graphène dans un électrolyte contenant 0.01M de NaOH avec une vitesse de 20 mV/s et pH=12

Afin de voir la résistance du graphène à l'oxydation des voltammogrammes ont été enregistré pour la même électrode de travail (cuivre/graphène) en appliquant trois cycles dans différentes solutions (2.5, 8, 11). C'est à dire que la même électrode a été immergée dans trois milieux successivement : acide à pH=2.5 en premier, ensuite dans un milieu alcalin à pH=8 et finalement dans une solution à pH 11. On constate à partir des voltammogrammes obtenus ainsi que présentés ci-dessous dans la figure (3.16 (a, b, c)), que l'électrode exploitée dans les trois différents électrolytes a pu résisté aux deux solutions pH=2.5 et 8 avec une légère oxydation du cuivre/graphène pour le pH=8, contrairement au milieu à pH=11, dont on observe l'apparition des pics d'oxydoréduction. En comparant le voltammogramme obtenu avec le cuivre nu, nous remarquons que la densité du courant du pic anodique est supérieure d'un facteur de 10 pour le cuivre seul, comparativement au cuivre/graphène qui a été immergé dans trois solutions différentes. L'observation des pics cathodique et anodique peut être attribuée à la manipulation de l'électrode durant les différentes étapes expérimentales.

a)



b)



c)

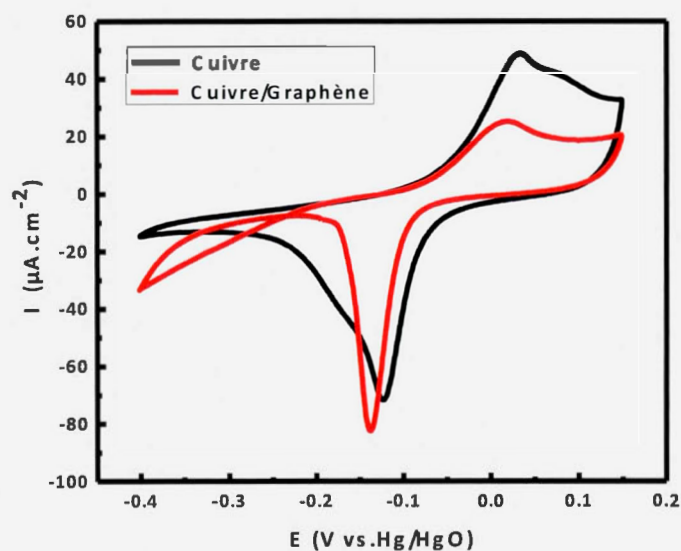


Figure 3.16 : Voltamogrammes cycliques du cuivre à 3 cycles et la même électrode cuivre/graphène immergée dans différentes solutions ; a) pH=2.5, b) pH=8, C) pH=11

Ensuite, le film cuivre/graphène a été cyclé durant 2000 cycles dans un milieu basique à pH=8 et pH=11. En ce qui concerne le milieu électrolytique à pH=11, le voltamogramme obtenu enregistre une dégradation de l'électrode (cuivre/graphène) indiquée par l'apparition des pics d'oxydoréduction après un certain nombre de cycles imposés.

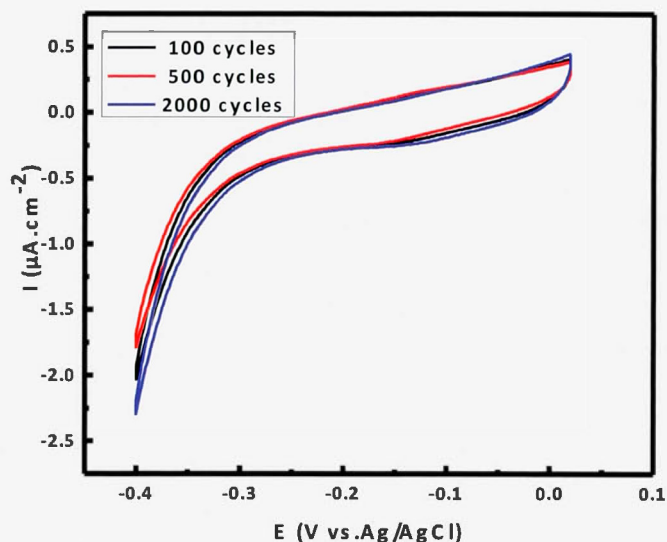


Figure 3.17 : Voltammogrammes cycliques cuivre/graphène dans un électrolyte contenant 0.01M KCl; 0.025M de $B_4Na_2O_7 \cdot 10H_2O$ et 0.1M H_3BO_3 à pH=8 à différents cycles (100, 500, 2000)

Dans le cas du pH=8 figure (3.17), l'électrode (cuivre/graphène) utilisée montre une grande résistance au phénomène de l'oxydation, puisque les pics caractéristiques de l'oxyde de cuivre n'apparaissent toujours pas au 2000^{ème} cycle. Par conséquent, le voltammogramme cyclique montre un pic de réduction à -400 mV, qui peut être attribué à la réduction de l'oxygène. La figure (3.17) indique la stabilité du voltammogramme à un nombre de cycles égal à 100, 500 et 2000 cycles.

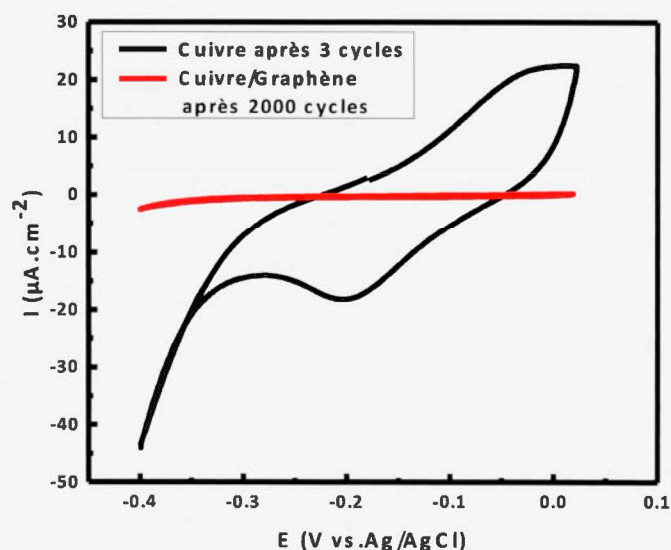


Figure 3.18 : Voltammogrammes cycliques du cuivre et cuivre/graphène à 2000 cycles dans un électrolyte contenant 0.01M KCl; 0.025M de $B_4Na_2O_7 \cdot 10H_2O$ et 0.1M H_3BO_3 avec une vitesse de 20 mV/s pH=8

Le voltammogramme au deux millième (2000^{ème}) cycle pour le cuivre/graphène est superposé avec un cuivre nu analysé dans la même solution et cyclé durant trois cycles voir figure (3.18). On distingue à partir de cette dernière que les pics d'oxydoréduction présents pour le cuivre seul à 3 cycles sont absolument absents dans le cas du cuivre/graphène à 2000 cycles. Cette solution (pH=8) étudiée représente le milieu le plus performant d'où le graphène préserve la surface du cuivre de la corrosion. Ces résultats sont supportés par la spectroscopie Raman présentée plus loin (figure 3.22 (e)).

Les expériences réalisées précédemment confirment que la couche du graphène déposée sur cuivre bloque l'oxydation de ce dernier. Bien que l'utilisation d'un couple redox ruthénium hexamine trichloride $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ permet de démontrer que le graphène malgré son blocage pour l'oxydation ne bloque pas le transfert des électrons à la surface de l'électrode de travail (cuivre/ graphène) en fonction du processus oxydoréduction adoptée.

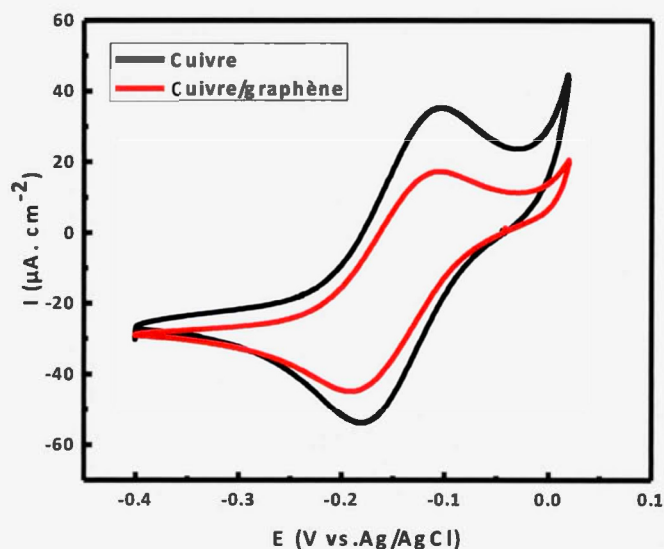


Figure 3.19 : Voltamogrammes cycliques du cuivre et cuivre/graphène dans un électrolyte contenant 0.01M de KCl; 0.1M $\text{CH}_4\text{Na}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 0.1M $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ et 0.01 mM $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, avec une vitesse de 20 mV/s et pH=2.5

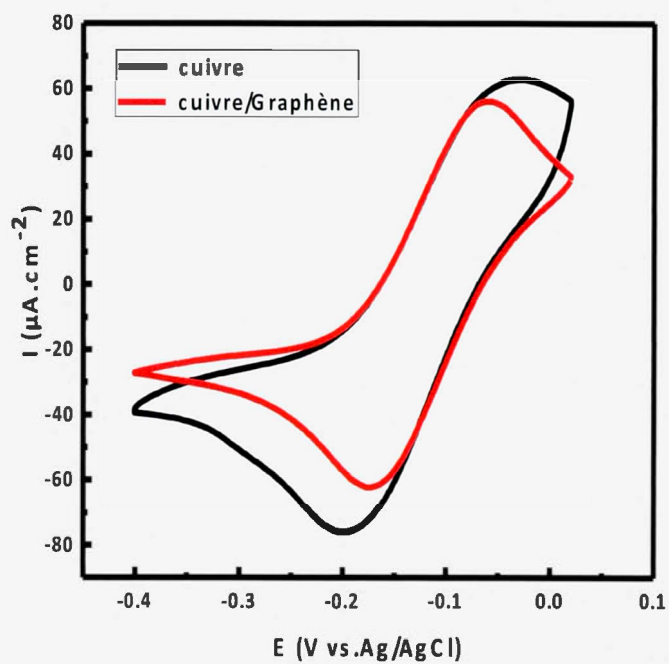


Figure 3.20 : Voltamogrammes cycliques du cuivre et cuivre/graphène dans un électrolyte contenant 0.01M KCl; 0.025M de $\text{B}_4\text{Na}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et 0.1M H_3BO_3 et 0.01 mM de $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3)$ avec une vitesse de 20 mV/s à pH=8

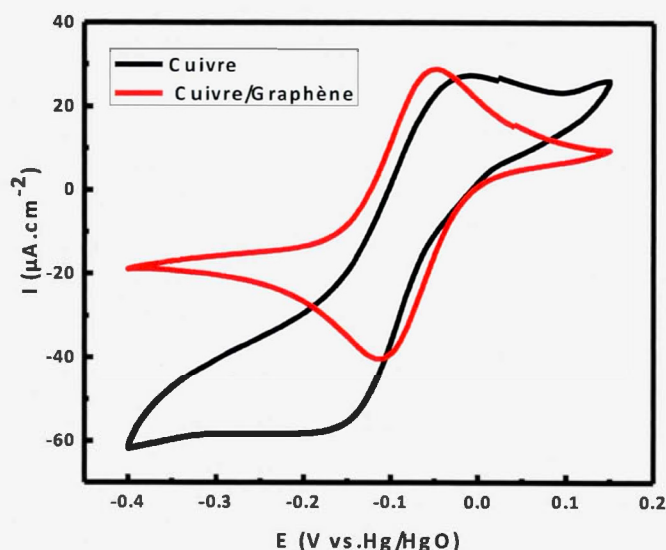


Figure 3.21 : Voltammogrammes cycliques du cuivre et cuivre/graphène dans un électrolyte contenant 0.01M NaCl; 0.05M et 0.01mM de $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3)$ à c) pH=11

Les figures (3.19, 3.20, 3.21) représentent des voltammogrammes enregistrés du cuivre seul et du cuivre avec graphène dans des solutions électrolytiques (acide et basique) contenant un couple redox $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3)$. On distingue à partir de ces figures que le graphène couvrant le cuivre ne bloque pas complètement la diffusion des électrons, mais plutôt le fait d'une manière partielle. Ceci se manifeste par une faible atténuation de la courbe oxydoréduction enregistrée pour les cycles voltammétriques du cuivre protégé comparé à celle du cuivre non protégé. Rappelons ici que cela n'est pas surprenant puisque le graphène est un matériau aussi conducteur que le cuivre avec une force d'adhérence entre les deux matériaux (cuivre-graphène) qui peut être qualifié d'interaction Van der Waals, ce qui laisse fortement croire qu'un phénomène de diffusion d'électrons peut facilement se manifester.

3.4.2 Caractérisation physico-chimique

Les résultats électrochimiques obtenus montrent que le graphène protège le cuivre de l'oxydation dans des solutions électrolytiques à différents pH. La qualité de ces films (cuivre/graphène) ont été vérifiés, d'une façon systématique avant et après chaque mesure électrochimique. Pour cela, des caractérisations spectroscopiques sont nécessaires pour juger de la qualité de la couche de carbone étudiée comparativement à celle sans analyse.

3.4.2.1 Spectroscopie Raman

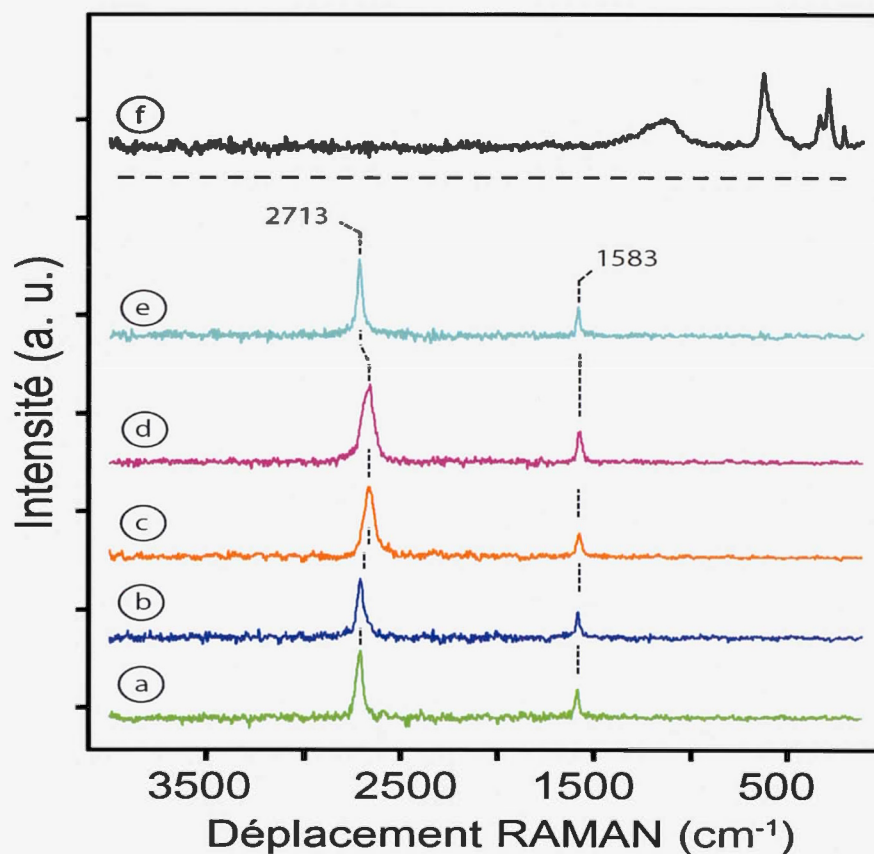


Figure 3.22 : Raman spectroscopie du cuivre ; Graphène /cuivre avant et après les mesures de voltammétrie cyclique à différents pH. a) graphène propre. b) pH=2,5. c) pH=8. d) pH=11. e) pH=8 après 2000 cycles. f) pH=11 après 2000 cycles.

La figure (3.22) regroupe les spectres Raman des feuilles du cuivre/graphène après un traitement par voltammétrie cyclique dans des solutions électrolytiques en variant le pH (d'un pH acide vers un pH basique). Les pics caractéristiques du graphène à partir du méthane sur le cuivre apparaissent aux environs de 2700 cm^{-1} pour 2D, 1580 cm^{-1} pour G et 1350 cm^{-1} pour D (figure 3.22 (a)). Ce dernier montre que les acquisitions faites sur le cuivre sont souvent masquées par le bruit de fond, synonyme d'un graphène présentant moins de défautuosité et possédant une meilleure cristallinité au niveau du réseau carbonique.

Le rapport d'intensité du pic G par rapport à 2D est presque 0.35 dans tous les spectres de la figure (3.22 (b, c, d, e)) à l'exception du spectre obtenu après 2000 cycles dans une solution contenant du 0.1M NaOH et 0.5M NaCl (figure 3.22(f)), ce qui est en parfait accord avec les valeurs rapportées dans la littérature pour le graphène sur cuivre (Ferrari *et al.*, 2006). Les spectres sont reproduits en plusieurs points de la surface, ce qui confirme que le film de carbone n'a pas été endommagé par les traitements subis en milieu aqueux.

Un léger déplacement est enregistré pour le pic 2D dans les spectres c et d correspondant au pH de valeur 8 et 11 respectivement. Celle-ci est due aux éléments électroactifs présents dans l'électrolyte. Notons ici qu'il est connu que le graphène peut être facilement dopé par des contaminants physisorbés sur sa surface. D'autre part, la figure (3.22(e)) représente un spectre Raman effectué sur un échantillon cuivre/graphène immergé dans une solution à pH 8 en appliquant 2000 cycles. On peut constater à partir de ce dernier que les pics caractéristiques du graphène ($2D = 2700\text{ cm}^{-1}$ et $G = 1580\text{ cm}^{-1}$) sont toujours présents. C'est à dire qu'après 2000 cycles effectués dans une solution légèrement alcaline (voir Figure 3.17 et 3.18), la surface exposée (cuivre/graphène) ne montre aucun signe d'oxydation. Ce résultat indique que le graphène peut être exploité pour une utilisation continue comme matériaux de revêtement d'une durée de vie d'au moins de 2000 cycles dans une solution a pH 8. En fait, le graphène semble plus résistant aux traitements continus d'oxydo-réduction en enregistrant des spectres Raman identiques à celui sans traitement (spectre figure (3.22(a))) sur différents points de la surface analysée. Le résultat obtenu est conforme avec la voltammétrie cyclique.

Par ailleurs, le spectre (3.22(f)) est enregistré pour une surface (cuivre/graphène) dans une solution 0.1M NaOH et 0.5M NaCl ($\text{pH} = 11$) en appliquant 2000 cycles, montrant la disparition des pics 2D et G et l'apparition d'autres pics, signifiant ainsi que le graphène s'est détérioré. En plus, des pics relatifs aux oxydes de cuivre surgissent entre 1200 cm^{-1} et 200 cm^{-1} . En effet le pic à 218 cm^{-1} est relié au Cu_2O , tandis que ceux à 296 cm^{-1} , 338 cm^{-1} et 626 cm^{-1} peuvent être attribués au CuO (Chou, Liu, Huang, Wuet Cheng, 2008 ; Niaura, 2000).

3.4.2.2 Microscope électronique à balayage

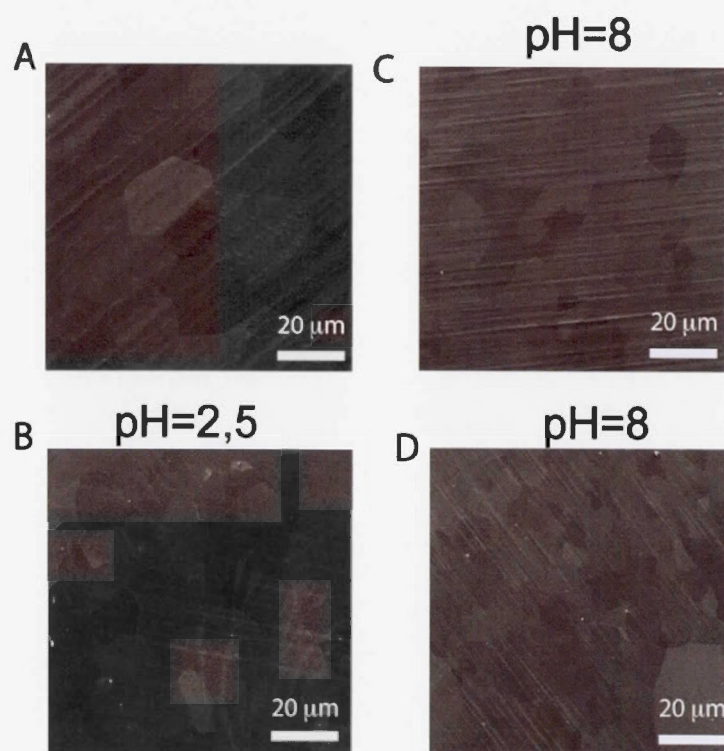


Figure 3.23 : Images MEB du cuivre recouvert par le graphène ;(a) avant les mesures de voltammétrie cyclique ; (b) après les mesures voltammétrie cyclique à $\text{pH}=2.5$;(c) après les mesures de voltammétrie cyclique à $\text{pH}=8$;(d) après les mesures de voltammétrie cyclique à $\text{pH}=8$ après 2000 cycles

Les spectres Raman (3.22 (b, c, d, e) sont consistant avec les images prises avec microscope à balayage électronique (figure 3.23) où les films de graphène apparaissent en uniformité et continuité semblable à celle sans traitement. Cette constatation rejoint la conclusion tirée suite à la caractérisation de photoélectrons des rayons X (XPS) du cuivre/graphène.

3.4.2.3 Spectroscopie de photoélectrons des rayons-X (XPS)

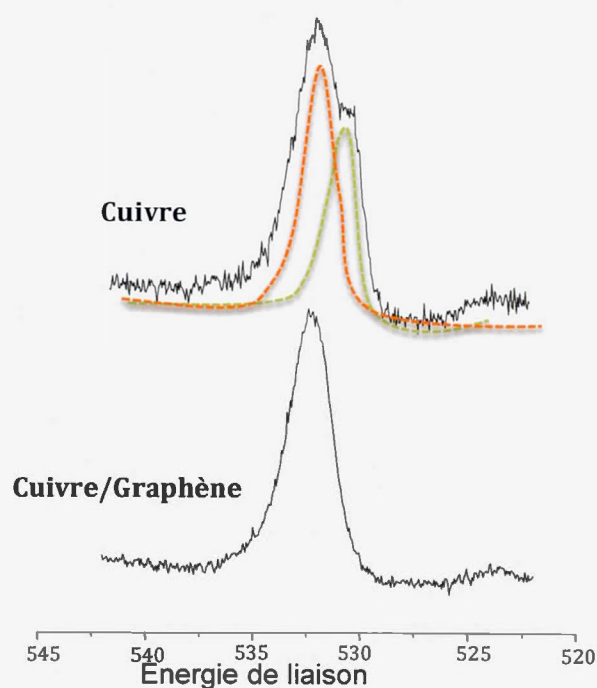


Figure 3.24 : Spectroscopie du photoélectron-X de la bande 1s de l'oxygène du cuivre sans revêtement et du cuivre avec une monocouche de graphène après traitement par voltammétrie cyclique à pH=2,5.

En effet, la déconvolution de la bande 1s relative à l'oxygène du film de cuivre non couvert par le graphène montre deux pics qui peuvent être attribués à différents types d'oxygène, contrairement au cuivre recouvert de graphène, qui indique la présence d'un seul pic (figure 3.24). Le pic commun à 532 eV est dû à l'oxygène résiduel et celui de l'eau adsorbé à la surface de l'électrode, quand au pic observé uniquement pour le cuivre seul sans la présence du graphène à 530 eV est associé à l'oxyde de cuivre Cu_2O . L'absence de ce dernier pour le cuivre recouvert de graphène fournit un argument de plus que le graphène assure une protection efficace du cuivre. De plus, la spectroscopie de photoélectrons des rayons X permet une mesure allant jusqu'à 10 nm d'épaisseur de la surface de l'échantillon. Les techniques de caractérisation (Raman, MEB, XPS) utilisés sont similaires aux résultats électrochimiques.

3.5 Conclusion

En conclusion, le graphène peut être utilisé comme une couche de carbone protectrice contre la corrosion du cuivre en milieu aqueux. Ceci est confirmé par la voltammétrie cyclique et différentes techniques de caractérisation spectroscopiques, dont la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photoélectrons des rayons X. Cette particularité du graphène permet l'exploitation du métal (cuivre) pour une durée de vie plus longue contrairement au cuivre non protégé par le graphène. De plus, l'utilisation d'un couple redox a permis de déterminer qualitativement la capacité inhibitrice du graphène contre la corrosion sans bloquer le transfert des électrons.

CHAPITRE IV

FONCTIONNALISATION ÉLECTROCHIMIQUE DU GRAPHÈNE

INTRODUCTION

Les nanocarbones ne cessent d'attirer l'attention de nombreux chercheurs en raison de ces propriétés tant physiques qu'électroniques. Le nombre de publications sur le graphène enregistre une croissance rapide depuis sa découverte en 2004 par André Geim.

Dans ce chapitre, il est mis en évidence la fonctionnalisation du graphène par voie électrochimique est décrite. De plus, dans la littérature plusieurs méthodes ont été adaptées afin de fonctionnaliser le graphène. Cette dernière tolère l'introduction d'une nouvelle fonction chimique dans le cristal de carbone afin de permettre la fabrication des transistors et des biocapteurs.

La fonctionnalisation du graphène peut se faire par deux différentes méthodes : une fonctionnalisation covalente ou la fonctionnalisation noncovalente. La fonctionnalisation covalente se fait par une réaction chimique classique, ainsi qu'elle consiste à introduire une nouvelle fonction chimique au sein de la monocouche du graphène en greffant de nouveaux groupes fonctionnels. Ceci peut être réalisé par des sels de diazonium soit électrochimiquement ou par cycloaddition (Bekyarova *et al.*, 2009 ; Gan, Zhang et Guo, 2012 ; Park et Yan, 2012 ; Paulus, Wang et Strano, 2012). En ce qui concerne la fonctionnalisation non covalente, celle-ci se résume par des liaisons physicochimiques entre le graphène et la molécule dopante. Cela conduit à l'incorporation des molécules, des polymères, ou des particules métalliques dans la structure du graphène (Bai *et al.*, 2009 ; Choi *et al.*, 2010 ; Wang, Tabakman et Dai, 2008).

4.1 Fonctionnalisation du graphène

La fonctionnalisation du graphène dans notre cas est effectuée électrochimiquement en utilisant les sels de diazoniums. En fait, cette expérience est réalisée sous un montage de trois électrodes : une électrode de travail constituée du graphène/SiO₂, une électrode de référence Ag/AgCl et une feuille de platine comme contre électrode. La modification électrochimique du graphène est réalisée dans une solution d'acétonitrile contenant 5mM de 4-nitroaniline, 5mM de tert-butyl nitrite et 0,1 M de tétraéthylammonium tétrafluoroborate, en appliquant un potentiel allant de -0.6 V jusqu'à 0,6 V à une vitesse de 20 mV/s. Les mesures électrochimiques via la voltammétrie cyclique sont réalisées à l'aide d'un potentiostat/galvanostatique, et toutes les solutions ont été dégazées par l'azote pendant 30 min. Des analyses Raman et photoélectrons des rayons X ont été réalisées sur le graphène modifié après avoir été rincé à l'eau est ultrasonifié dans l'eau durant 5 min.

4.1.1 Préparation des films graphène par CVD

Le graphène est réalisé par la déposition chimique en phase vapeur (CVD). Le système utilisé et la procédure de fabrication, ont été détaillés dans le chapitre précédant voir section (numéro de la section Chapitre 3).

4.1.2 Transfert du graphène

Une fois la croissance du graphène réalisée, le film du graphène obtenu est transféré sur d'autres substrats. Cette étape est effectuée pour fin des applications, comme exemple tous les applications électroniques, flexibles et les senseurs. En fait, le processus de transfert se déroule en plusieurs étapes (Li *et al.*, 2009d).

4.1.2.1 Dépôt du polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

Le transfert consiste à transporter une couche de graphène du catalyseur utilisé (cuivre, nickel), et le déposer sur un substrat ciblé. Ceci est fait par l'intermédiaire d'un polymère : le polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Le PMMA est déposé à l'aide d'un spin-coater sur un seul côté de l'échantillon (cuivre/graphène).



Figure 4.1 : Spin-coater

La figure (4.1) représente le spin-coater, où l'échantillon cuivre/graphène est mis au centre. Une fois le vide atteint l'échantillon est maintenu en place. Une goutte de polyméthacrylate de méthyle PMMA est étalée de façon uniforme sur ce dernier par rotation 2000 rpm. En dernier un chauffage à 110 °C durant 1min, afin de sécher le PMMA déposé.

4.1.2.2 L'élimination de la couche cuivre/graphène sans PMMA

Cette étape consiste à éliminer le cuivre dans une solution d'acide contenant le persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$. Ce qui permet la dissolution du cuivre en gardant la couche graphène/PMMA en suspension dans le bain d'acide. Ensuite l'échantillon va être immergé dans plusieurs bains d'eau pour éliminer les impuretés et les résidus qui peuvent s'agglomérer à la surface de l'échantillon.



Figure 4.2 : Dissolution du cuivre



Figure 4.3 : Graphène/PMMA

4.1.2.3 Dépôt du graphène sur SiO_2 et l'élimination du PMMA

Après les bains d'eau, l'échantillon graphène/PMMA est transféré sur un substrat de verre ou l'oxyde de silicium (SiO_2). L'étape successive consiste à l'élimination du PMMA, en immergeant l'échantillon graphène/PMMA dans un bain d'acétone et chauffant à 90 °C durant 45 min. En dernier le graphène est récupéré sur SiO_2 (Li *et al.*, 2009d).

4.1.3 Fonctionnalisation par voie électrochimique

Le greffage des molécules permettra un revêtement organique mince et contrôlé qui offrira une résistance à la corrosion par effet barrière (voir figure (4.4)). Dans ce sens, cette étude vise la mise au point d'un procédé de greffage de couches minces sur des monocouches de graphène par voie électrochimique. La fonctionnalisation de la surface du graphène par un greffage de fonctions chimiques spécifiques présentera un grand intérêt dans de nombreux domaines, en particulier pour la protection de la corrosion. Cela ouvrira le chemin vers une étude approfondie de l'effet de l'épaisseur contrôlée de différentes molécules greffées sur le graphène par voie électrochimique sur la corrosion. Ce procédé permettra d'augmenter d'une façon significative l'effet barrière pour l'oxygène ou l'humidité d'atteindre des éléments métalliques. Pour cette étude, nous avons réalisé les premières étapes du greffage sans avoir le temps nécessaire pour effectuer les tests requis de corrosion.

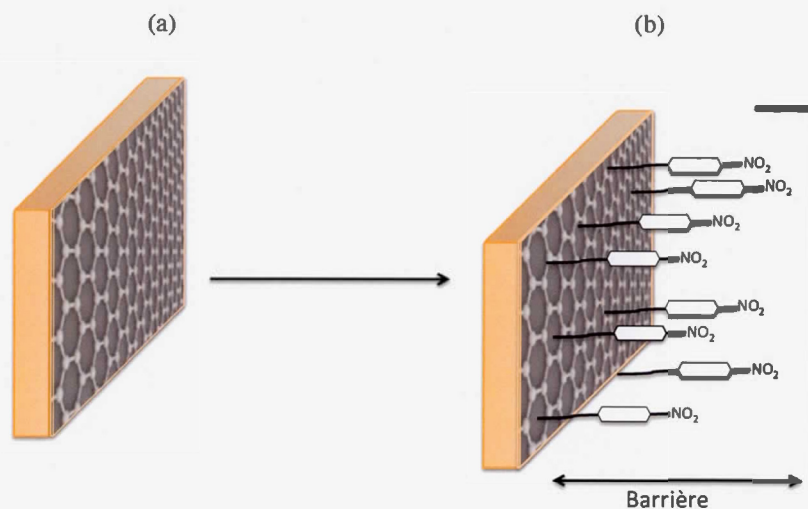


Figure (4.4) : (a) Surface du graphène; (b) surface de graphène fonctionnalisée

La fonctionnalisation du graphène/SiO₂ est obtenue via la réduction des sels de diazonium. Le film graphène/SiO₂ est plongé dans une solution organique contenant 5mM de 4-nitroaniline, 5mM de tert-butyl nitrite et 0,1 M de tétraéthylammonium tétrafluoroborate, en appliquant un potentiel allant de -0,6 V jusqu'à 0,6 V à une vitesse de 20 mV/s.

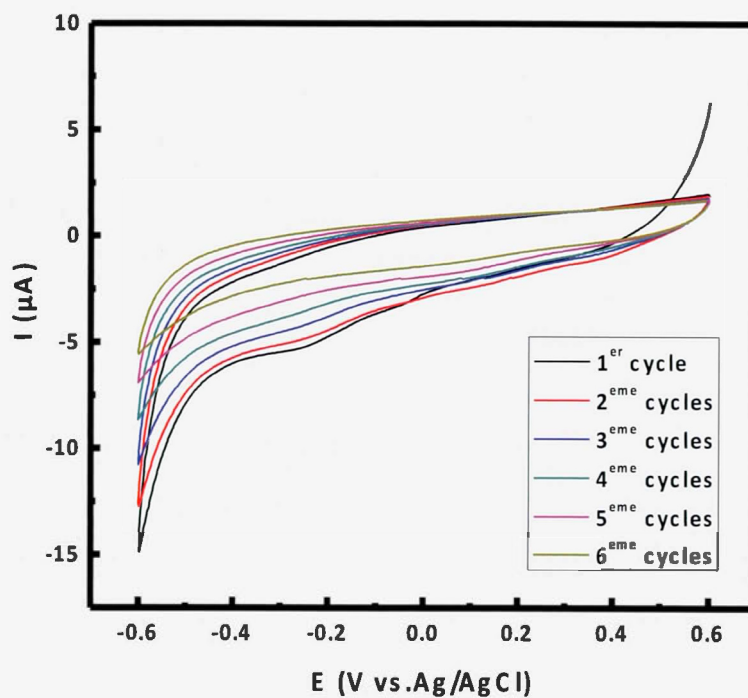


Figure 4.5 : Voltammogramme cyclique du graphène modifié par para-nitroaniline dans un électrolyte contenant 5mM de 4-nitroaniline, 5mM de tert-butyl nitrite et 0,1 M de tétraéthylammonium tétrafluoroborate et vitesse de 20 mV/s

Le voltamogramme cyclique (figure 4.5) enregistré pour le premier cycle montre une vague de réduction irréversible à un potentiel $E_p = -300$ mV en imposant une vitesse de 20 mV/s. Ce potentiel correspond à la réduction du 4-nitrophényle tétrafluoroborate diazonium à un anion radicalaire (Delamar, Désarmot, Fagebaume, Hitmi, Pinsoncet Savéant, 1997). Par ailleurs, les autres cycles montrent la disparition du pic de réduction présent pour le premier balayage. De plus, le courants diminue en augmentant les cycles. Cette diminution est attribuée au blocage de transfert de charge, en raison de la fonction nitro incorporée dans le graphène. Ceci est une empreinte confirmant le greffage de la fonction de nitro à la surface du graphène/SiO₂ avec succès, de plus l'attachement de cette dernière est réalisé durant une période très courte (5 secs). Ces résultats sont supportés par la spectroscopie Raman et la spectroscopie des photoélectrons des rayons X (XPS).

4.1.4 Caractérisation physico-chimique

4.1.4.1 Raman

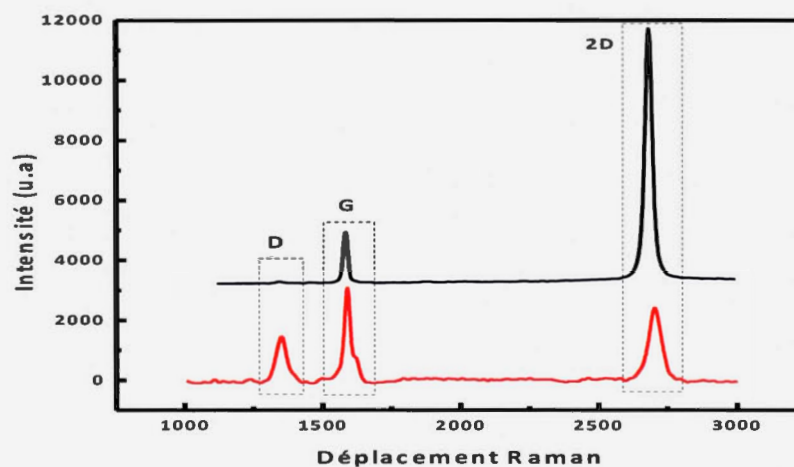


Figure 4.6 : Spectroscopie Raman du graphène fonctionnalisé (rouge) et non fonctionnalisé (noir)

Les analyses Raman ont été réalisées sur les films graphène/SiO₂ sans greffage, un graphène/SiO₂ fonctionnalisé ainsi que rincé à l'eau et ultrasonifié durant 5 min dans l'acétone. La comparaison des deux spectres obtenus (figure (4.6)) indique la formation de liaisons covalentes entre le graphène et les groupes aryles, conduisant à la diminution du pic 2D et une augmentation de la bande D pour un graphène modifié (spectre rouge). Par contre la bande G représente dans ce dernier un épaulement confirmant l'attachement de la fonction amine. Les résultats Raman confirment le bris de la symétrie de la liaison C-C sp^2 et la formation de C-C sp^3 en greffant de la nitroaniline à la surface graphène/SiO₂, (Gan, Zhanget Guo, 2012).

4.1.4.2 Spectroscopie photoélectron des rayons X (XPS)

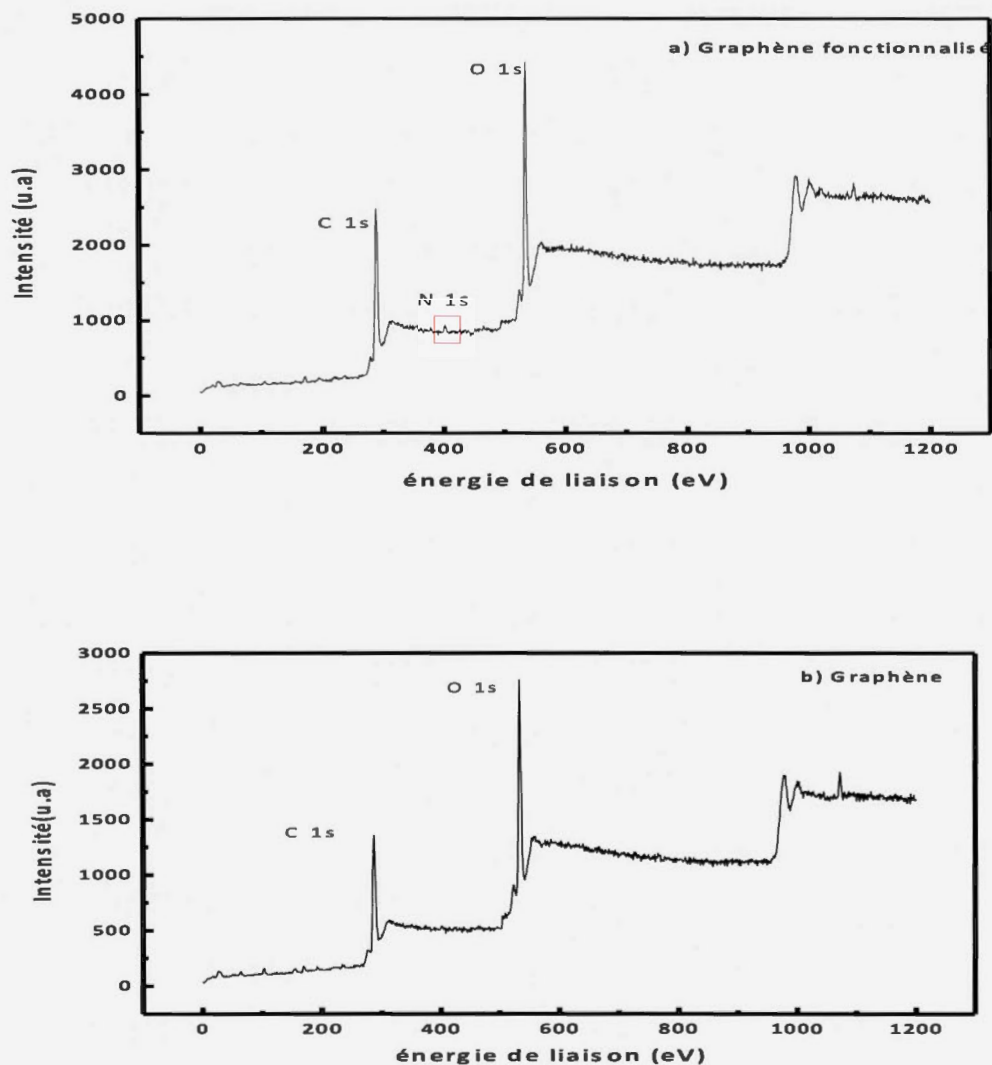


Figure 4.7 : Spectre XPS de graphène avant et après la fonctionnalisation

La spectroscopie des rayons X (XPS), a été réalisée sur le graphène modifié. D'ou, un pic a été enregistré à 406 eV, comparativement avec le graphène non modifié dont le pic à 406 eV n'est pas visible. Selon la littérature le pic à 406 eV est attribué au groupe nitro, ce résultat confirme que l'hypothèse de greffage via le sel diazonium s'est produite avec sucée à un potentiel -300 mV (Gan *et al.*, 2012). De plus, les résultats XPS sont en parfait accord avec la spectroscopie Raman et les mesures électrochimiques.

4.2 Conclusion

En conclusion, nous avons démontré dans ce chapitre que le graphène peut être fonctionnalisé électrochimiquement par la réduction des sels diazonium. Les résultats obtenus sont supportés par la voltammétrie cyclique ainsi que la spectroscopie Raman et les photoélectrons des rayons X. La fonctionnalisation permet l'introduction d'une nouvelle fonction nitro au sein du graphène. Ce qui peut conduire à des changements dans la structure et les propriétés électroniques, dont ce dernier peut se convertir à un semi-conducteur. Cette particularité rendra le graphène un candidat pour de nombreuses applications dans l'industrie électronique.

CHAPITRE V

CONCLUSION

Dans ce mémoire, nous avons étudié d'une nouvelle application du graphène. En effet, la feuille du graphène joue le rôle d'une couche protectrice pour le cuivre, et l'électrochimie nous a permis de mettre en évidence cette propriété du graphène.

L'évaluation de cette propriété du graphène a été effectuée par voltammétrie cyclique à différents électrolytes (acide et basique) en variant le pH de 2.5, 8, 11, 12. Les échantillons analysés dans les divers milieux ont montré l'habilité du graphène à empêcher le phénomène d'oxydation du cuivre contrairement au cuivre seul dont ce dernier enregistre la manifestation des pics d'oxydoréduction. Par ailleurs, d'autres études ont été réalisées en utilisant un couple redox ($\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$). Cela a permis de déterminer la capacité inhibitrice du graphène contre la corrosion sans bloquer le transfert des électrons. L'utilisation du graphène comme couche protectrice tolère l'exploitation du métal (cuivre) plus longtemps contrairement au cuivre non préalablement protégé par le graphène.

Différentes techniques de caractérisation ont été effectuées sur les échantillons avant et après prétraitement par la voltammétrie cyclique, afin de déterminer la qualité de la couche du graphène protectrice. Les analyses Raman, la spectroscopie des photoélectrons X et la microscopie électronique à balayage n'enregistrent aucun changement notable pour les films cuivre/graphène avant et après les mesures électrochimiques. Ces résultats sont en accord avec la voltammétrie cyclique.

Notre travail suggère d'étendre l'utilisation du graphène au revêtement d'autres matériaux par le graphène, matériau transparent, chimiquement inerte et conducteur.

La deuxième partie de ce travail porte sur la fonctionnalisation du graphène. Cela est accompli électrochimiquement par la réduction des sels diazonium. La modification de la surface du graphène a été faite selon une fonctionnalisation covalente, celle-ci est réalisée par l'incorporation d'une nouvelle fonction chimique au sein du graphène. Dans notre cas la fonction introduite est le groupe nitro par le greffage du 4-nitrophenyle diazonium tétrafluoroborate. Ceci est très demandé pour des applications visant le changement des propriétés électronique du graphène semi-métal vers un graphène semi-conducteur.

Pour finir, on conclut que la découverte récente de ce matériau (graphène) ouvre, plusieurs voies, dans le domaine physique, en ce qui concerne le revêtement des matériaux puisque cette propriété peut être applicable sur différents matériaux tels que le nickel et l'acier inoxydable. Également les propriétés électroniques résultant de l'introduction d'une nouvelle fonction et le bris de la symétrie sont nécessaires pour la fabrication nanoélectronique comme de transistors et de biocapteurs.

APPENDICE A

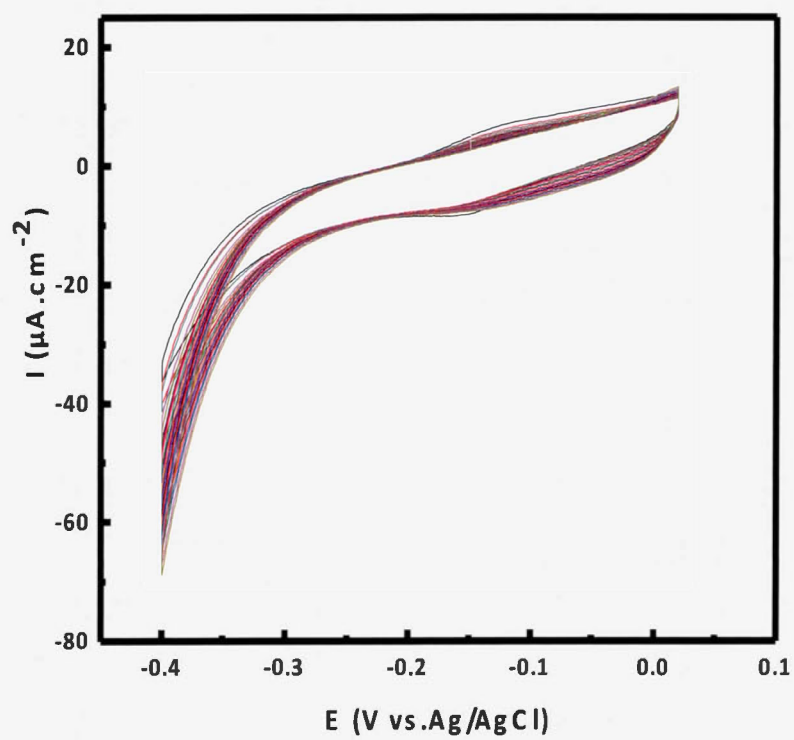


Figure A.1 : Voltammogramme cyclique du cuivre/graphène à 2000 cycles pH=8

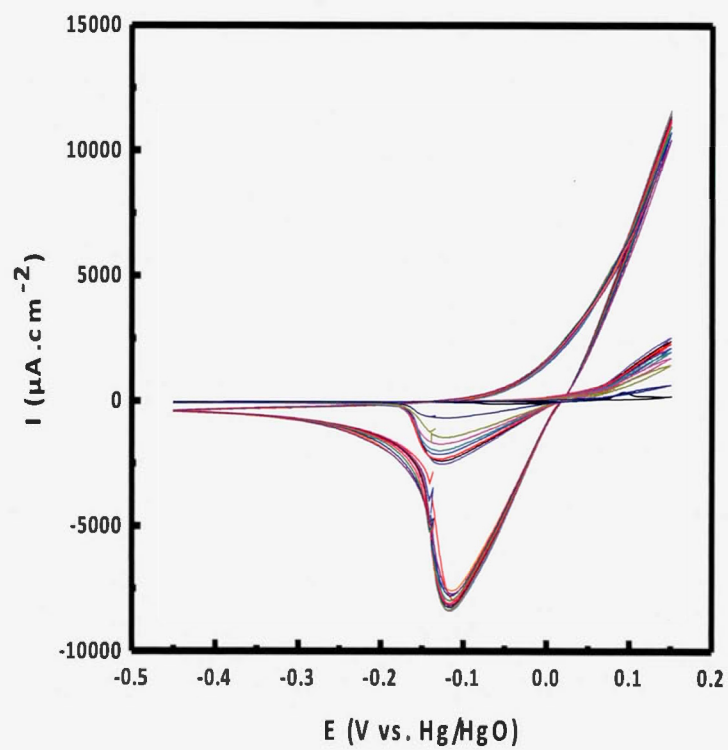
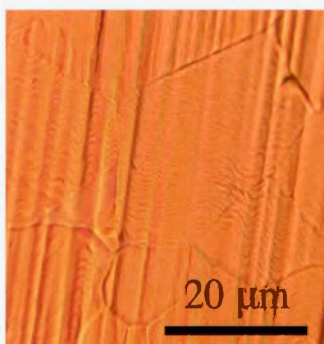


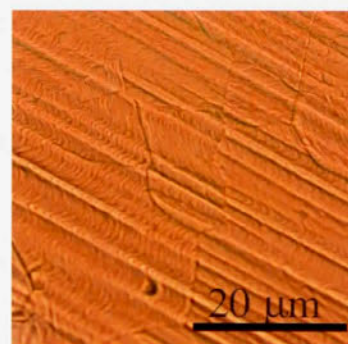
Figure A.2 : Voltammogramme cyclique du cuivre/graphène à 2000 cycles à pH=11

APPENDICE B

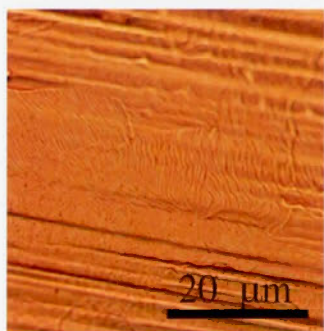
a)



b)



c)

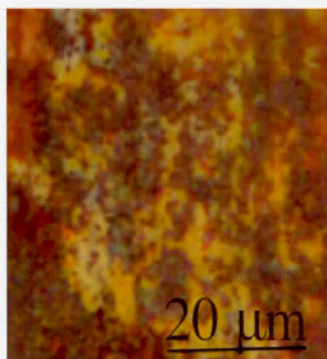


d)

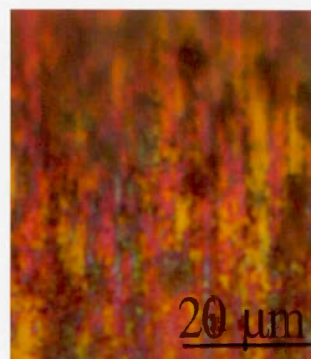


Figure B.1 : Images du cuivre/graphene par microscope optique après les analyses électrochimique; a) pH=12, b) pH=11, c) pH=2.5, d) pH=8

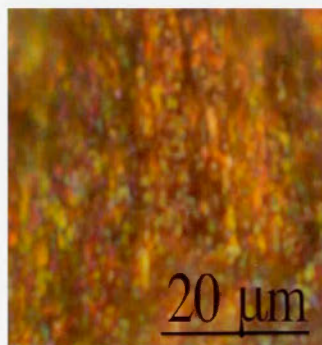
a)



b)



c)



d)

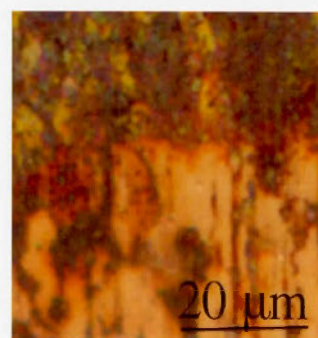


Figure B.2 : Images du cuivre seul obtenue par microscope optique après les mesures électrochimique; a) pH=12, b) pH=11, c) pH=2.5, d) pH=8

BIBIOGRAPHIE

Alessandro Cresti, N.N., Blanca Biel, Gabriel Niebler, François Triozon, Gianaurelio et Cuniberti, a.S.R. (2008). Charge Transport in Disordered Graphene-Based

Low Dimensional Materials. *I*(5), 361-394. <http://dx.doi.org/10.1007/s12274-008-8043-2>

Balandin, A.A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F. et Lau, C.N. (2008). Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, 8(3), 902-907. <http://dx.doi.org/10.1021/nl0731872>

Bard, A.J. et Faulkner, L.R. (2001). *Electrochemical methods, Fundamentals and applications*. (Second Edition éd.).

Berger, C., Song, Z., Li, X., Wu, X., Brown, N., Naud, C., Mayou, D., Li, T., Hass, J., Marchenkov, A.N., Conrad, E.H., First, P.N. et de Heer, W.A. (2006). Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312(5777), 1191-1196. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1125925>

Berroir, J.M. et Placais, B. (2012). Le graphène, un matériau prometteur. *Étapes Sciences des Matériaux*
http://dx.doi.org/http://www.phys.ens.fr/~placais/publication/2012_Universalis_Berroir_graphene.pdf

Bertoni, G., Calmels, L., Altibelli, A. et Serin, V. (2005). First-principles calculation of the electronic structure and EELS spectra at the graphene/Ni(111) interface. *Physical Review B*, 71(7), 075402.

Bocarsly, A.B. (2002). *Cyclic Voltammetry Characterization of Materials* : John Wiley & Sons, Inc.

Bunch, J.S., Verbridge, S.S., Alden, J.S., van der Zande, A.M., Parpia, J.M., Craighead, H.G. et McEuen, P.L. (2008). Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets. *Nano Letters*, 8(8), 2458-2462. <http://dx.doi.org/10.1021/nl801457b>

Castro Neto, A.H., Guinea, F., Peres, N.M.R., Novoselov, K.S. et Geim, A.K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1), 109-162.

Chen, S., Brown, L., Levendorf, M., Cai, W., Ju, S.-Y., Edgeworth, J., Li, X., Magnuson, C.W., Velamakanni, A., Piner, R.D., Kang, J., Park, J. et Ruoff, R.S. (2011). Oxidation Resistance of Graphene-Coated Cu and Cu/Ni Alloy. *ACS Nano*, 5(2), 1321-1327. <http://dx.doi.org/10.1021/nn103028d>

Chou, M.H., Liu, S.B., Huang, C.Y., Wu, S.Y. et Cheng, C.L. (2008). Confocal Raman spectroscopic mapping studies on a single CuO nanowire. *Applied Surface Science*, 254(23), 7539-7543. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.12.065>

Colomban, P. (2002.) Imagerie Raman de matériaux et dispositifs hétérogènes. Dans *Techniques de l'ingénieur* (Vol. 4, p. 1-3). Récupéré de <http://www.ladiri.cnrs.fr/pages/colomban/TI-Raman.pdf>

Congqin, M., Chiriac, Z., Owen, L. et Ya-hong, X. a. (2011). *Chemical Vapor Deposition of Graphene-Physics and Applications of graphène-experiments*. : InTech.

Cotanan, Jean-Charles et René, G. (1988). *TRAITÉ DE CHIMIE GÉNÉRALE*. (deuxième édition éd.).

CV Raman, F.R.S. (1928). New radiation. *indian.J.Physique*, 2

Das Sarma, S., Adam, S., Hwang, E.H. et Rossi, E. (2011). Electronic transport in two-dimensional graphene. *Reviews of Modern Physics*, 83(2), 407-470.

- De Luca, A.C., Mazilu, M., Riches, A., Herrington, C.S. et Dholakia, K. (2009). Online Fluorescence Suppression in Modulated Raman Spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 82(2), 738-745. <http://dx.doi.org/10.1021/ac9026737>
- Delamar, M., Désarmot, G., Fagebaume, O., Hitmi, R., Pinson, J. et Savéant, J.M. (1997). Modification of carbon fiber surfaces by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: Application to carbon epoxy composites. *Carbon*, 35(6), 801-807. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00010-9](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00010-9)
- Dong, X., Wang, P., Fang, W., Su, C.-Y., Chen, Y.-H., Li, L.-J., Huang, W. et Chen, P. (2011). Growth of large-sized graphene thin-films by liquid precursor-based chemical vapor deposition under atmospheric pressure. *Carbon*, 49(11), 3672-3678. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.04.069>
- Donnet, C. et Erdemir, A. (2004). Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings. *Surface and Coatings Technology*, 180-181(0), 76-84. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.022>
- Euloge, F. Guepi. (2011). Graphène: synthèse et fonctionnalisation par voie chimique. *Université du Québec à Montréal*
- Falcao, E.H.L. et Wudl, F. (2007). Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 82(6), 524-531. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.1693>
- Ferrari, A.C., Meyer, J.C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K.S., Roth, S. et Geim, A.K. (2006). Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, 97(18), 187401.
- Gamo, Y., Nagashima, A., Wakabayashi, M., Terai, M. et Oshima, C. (1997). Atomic structure of monolayer graphite formed on Ni(111). *Surface Science*, 374(1-3), 61-64. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(96\)00785-6](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(96)00785-6)
- Gan, L., Zhang, D. et Guo, X. (2012). Electrochemistry: an efficient way to chemically modify individual monolayers of graphene. [Research Support, Non-U.S. Gov't]. *Small*, 8(9), 1326-1330. <http://dx.doi.org/10.1002/smll.201102302>
- Geim, A.K. et Novoselov, K.S. (2007). The rise of graphene. *Nature materials* 6(3), 183-191. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>
- Giovannetti, G., Khomyakov, P.A., Brocks, G., Karpan, V.M., van den Brink, J. et Kelly, P.J. (2008). Doping Graphene with Metal Contacts. *Physical Review Letters*, 101(2), 026803.
- Giucondi, M., M.P., Lersniewska, E. et LE Grimellec, C. (2003). Microscope à Force Atomique : de l'imagerie cellulaire à la manipulation moléculaire. *Médecine Sciences*, 19(1), 92-99.
- Gong, J.R. (2011). *Graphene Synthesis Characterization Properties and Applications*. : InTech.
- Guermoune, A., Chari, T., Popescu, F., Sabri, S.S., Guillemette, J., Skulason, H.S., Szkopek, T. et Siaj, M. (2011). Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors. *Carbon*, 49(13), 4204-4210. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.05.054>
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules. *Nature*, 354, 56-58.
- Iramis. *sepectrometrie de photoélectrons X*. iramis-CEA. Récupéré de http://iramis.cea.fr/Phoce/Vie des labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=229

- Kroto, W.H., H.J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E. (1985). C₆₀ : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162-163.
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W. et Hone, J. (2008). Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321(5887), 385-388.
- Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S.K., Colombo, L. et Ruoff, R.S. (2009a). Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, 324(5932), 1312-1314.
- Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S.K., Colombo, L. et Ruoff, R.S. (2009b). Supporting Online Material for Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, 324(5932), 1-3.
- Li, X., Cai, W., Colombo, L. et Ruoff, R.S. (2009c). Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling. *Nano Letters*, 9(12), 4268-4272. <http://dx.doi.org/10.1021/nl902515k>
- Li, X., Zhu, Y., Cai, W., Borysiak, M., Han, B., Chen, D., Piner, R.D., Colombo, L. et Ruoff, R.S. (2009d). Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes. *Nano Letters*, 9(12), 4359-4363. <http://dx.doi.org/10.1021/nl902623y>
- Lin, Y.M., Dimitrakopoulos, C., Jenkins, K.A., Farmer, D.B., Chiu, H.Y., Grill, A. et Avouris, P. (2010). 100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene. *Science*, 327(5966), 662-662.
- Mabbott, G.A. (1983). An introduction to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 697. <http://dx.doi.org/10.1021/ed060p697>
- Malard, L.M., Pimenta, M.A., Dresselhaus, G. et Dresselhaus, M.S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5-6), 51-87. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>
- Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W. et Tour, J.M. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806-4814. <http://dx.doi.org/10.1021/nn1006368>
- Mathew, J.A., Vincent, C.T. et Kaner, R.B. (2009). Honeycomb carbon: A Review of graphene. *American Chemical Society*, 110(1), 132-145.
- Mattevi, C., Kim, H. et Chhowalla, M. (2011). A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. [10.1039/C0JM02126A]. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3324-3334. <http://dx.doi.org/10.1039/C0JM02126A>
- Mekhalif, Z., Sinapi, F., Laffineur, F. et Delhalle, J. (2001). XPS and electrochemical characterisation of polycrystalline copper modified with 12-(N-pyrrolyl)-n-dodecanethiol. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 121(1-3), 149-161. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0368-2048\(01\)00332-2](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0368-2048(01)00332-2)
- Miomandre, F., Sadki, S. et R, M.-R. (2011). *Électrochimie Des Concepts aux applications*. (Deuxième Édition éd.).
- Nair, R.R., Blake, P., Grigorenko, A.N., Novoselov, K.S., Booth, T.J., Stauber, T., Peres, N.M.R. et Geim, A.K. (2008). Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*, 320(5881), 1308-1308.

- Niaura, G. (2000). Surface-enhanced Raman spectroscopic observation of two kinds of adsorbed OH⁻ ions at copper electrode. *Electrochimica Acta*, 45(21), 3507-3519. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00434-5](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00434-5)
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. et Firsov, A.A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696), 666-669.
- Paqueton. Henri et Jacky, R. (2006). Microscopie Électronique à Balayage: Principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur, Analyse et Caractérisation, Paris. France, TAl*, 8665V8662-8661-8665V8662-8616.
- Peter T. Kissinger et William R. Heineman. (1983). Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 702-706.
- Pimenta, M.A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., Cancado, L.G., Jorio, A. et Saito, R. (2007). Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(11), 1276-1290.
- Prasai, D., Tuberquia, J.C., Harl, R.R., Jennings, G.K. et Bolotin, K.I. (2012). Graphene: Corrosion-Inhibiting Coating. *ACS Nano*, 6(2), 1102-1108. <http://dx.doi.org/10.1021/nn203507y>
- Prasher, R. (2010). Graphene Spreads the Heat. *Science*, 328(5975), 185-186.
- Qi, Y., Hector Jr, L.G., Ooi, N. et Adams, J.B. (2005). A first principles study of adhesion and adhesive transfer at Al(111)/graphite(0001). *Surface Science*, 581(2-3), 155-168. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2005.02.048>
- Qingkai Yu, Jie Lian, Sujitra Siriponglert, Hao Li, Yong P. Chen et Pei, a.S.-S. (2008). Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Applied Physics Letters* 93(11) <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1063/1.2982585>
- Régnier, S. (2009). Augmenter le rendement des cellules photovoltaïques grâce au graphène. Récupéré de <http://www.fichier-pdf.fr/2010/06/16/0t0qhh/>
- Rivoal. J. C et C, F. (2005.) Microscope à Force Atomique (AFM). Dans *Techniques de l'ingénieur* (Vol. 83, p. 394).
- Schaller.E. (1996). *Study of the interface between highly oriented diamond and silicon.* Université de Fribourg, Switzerland.
- Smith, G.D. et Clark, R.J.H. (2004). Raman microscopy in archaeological science. *Journal of Archaeological Science*, 31(8), 1137-1160. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2004.02.008>
- Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H.B., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., Piner, R.D., Nguyen, S.T. et Ruoff, R.S. (2006). Graphene-based composite materials. *Nature* 442(7100), 282-286. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1038/nature04969>
- Sun, Z., Yan, Z., Yao, J., Benler, E., Zhu, Y. et Tour, J.M. (2010). Growth of graphene from solid carbon sources. *Nature*, 468(7323), 549-552.
- Vickerman, J.C. et Gilmore, I. (2009). *Vickerman, J. C Gilmore, I. (Deuxième édition éd.).*
- Wallace, P.R. (1947). The Band Theory of graphite *Physical Review*, 71(622-634)
- Wang, X., You, H., Liu, F., Li, M., Wan, L., Li, S., Li, Q., Xu, Y., Tian, R., Yu, Z., Xiang, D. et Cheng, J. (2009). Large-Scale Synthesis of Few-Layered Graphene using CVD.

Chemical Vapor Deposition, 15(1-3), 53-56.
<http://dx.doi.org/10.1002/cvde.200806737>

- Wang, Y.y., Ni, Z.h., Yu, T., Shen, Z.X., Wang, H.m., Wu, Y.h., Chen, W. et Shen Wee, A.T. (2008). Raman Studies of Monolayer Graphene: The Substrate Effect. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(29), 10637-10640.
<http://dx.doi.org/10.1021/jp8008404>
- Wassei, J.K.M., Matthew. Torres, Jaime A. Fowler, Jesse D. Regan, B. C. et Kaner, Richard B, Weiller, Bruce H. (2012). Chemical Vapor Deposition of Graphene on Copper from Methane, Ethane and Propane: Evidence for Bilayer Selectivity. *Small*, 8(9), 1415-1422. <http://dx.doi.org/10.1002/sml.201102276>
- Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J.W., Potts, J.R. et Ruoff, R.S. (2010). Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, 22(35), 3906-3924. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201001068>